

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI KAUÇUKLARIN NİTRİL KAUÇUĞUN İŞLENME
KARAKTERİSTİKLERİ VE ISIL PERFORMANSI ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİ**

KAMRAN FARZULLAZADE

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

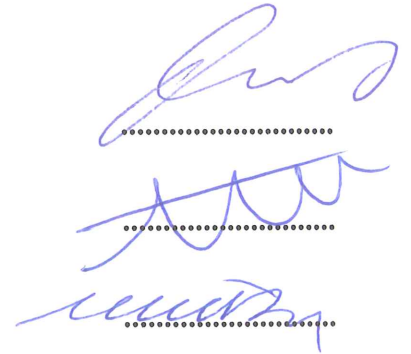
SIVI KAUÇUKLARIN NİTRİL KAUÇUĞUN İŞLENME
KARAKTERİSTİKLERİ VE ISIL PERFORMANSI
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

KAMRAN FARZULLAZADE

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Murat ŞEN
Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 15.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kauçuk sektörünün hızla ilerlediği günümüzde yeni nesil sıvı kauçukların etkilerinin belirlenmesi adına önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında da NBR kauçuğun işlenebilirliğini iyileştirmek adına çalışmalar yapılmıştır. Uygulanan teknikler ve sonuçlar incelenerek sıvı kauçukların NBR kauçuk üzerindeki avantajlar ve dezavantajlar açıkça vurgulanmaktadır.

Lisansüstü eğitimimin her aşamasında değerli bilgi ve yönlendirmelerini benden esirgemeyen ve birlikte çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAĞAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında bana yardımcı olan Begüm KURTOĞLU'na, paylaştıkları bilgi için sayın hocalarım Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet KODAL'a, bu süreçte yanımda olan Onur KARAKOYUN, Burak KILIÇ, Samet DURSUN, Nazlı YAZICI, Aslı AVCI, Gizem URTEKİN ve Ezgi SELÇUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Uzakta olmalarına rağmen desteklerini eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Sabuhi AMİROV ve Akhundbala HASANOV'a bu dönemde yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Son olarak kardeş ülkeye gelmeme ve eğitime verdikleri destek sayesinde bu süreci yaşamamın sebebi olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2019

Kamran FARZULLAZADE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. TEORİK KISIM	3
1.1. Kauçuk Karışımı Bileşenleri	4
1.1.1. Doğal kauçuk	4
1.1.2. Sentetik kauçuklar	5
1.1.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)	5
1.1.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)	7
1.1.2.3. Etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM)	9
1.1.2.4. Polibütadien kauçuk (BR)	10
1.1.2.5. Polikloropren	12
1.1.2.6. Sıvı kauçuklar	13
1.3. Kauçuk Hamurunda Yer Alan Bileşenler	15
1.3.1. Dolgular	15
1.3.1.1. Karbon siyahları	16
1.3.1.2. Silikalar	18
1.3.1.3. Killer	18
1.3.1.4. Kalsine kaolin	18
1.3.1.5. Kalsiyum karbonat	19
1.3.1.6. Metal oksitler	19
1.3.1.7. Talk	19
1.3.2. Proses yağları	19
1.3.2.1. Mineral yağlar	19
1.3.2.2. Doğal yağlar	20
1.3.2.3. Sentetik yağlar	20
1.3.3. Hızlandırıcılar	21
1.3.4. Aktivatörler	22
1.3.5. Kükürt vericiler	22
1.3.6. Yaşlanma önleyiciler	23
1.3.6.1. Antioksidanlar	23
1.3.6.2. Antiozonantlar	24
1.3.7. Pişiriciler	24
1.3.7.1. Kükürt	25
1.3.7.2. Peroksit	25
1.4. Kauçuk Karışım Harmanlarında Kullanılan Ekipmanlar	25
1.4.1. Açık mil	25
1.4.2. Banbury	26

1.5. Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonu	29
1.5.1. Hamur karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	29
1.5.1.1. Reometre	29
1.5.1.2. Kauçuk proses Analizörü (RPA)	30
1.5.1.3. Vulkanizasyon işlemi	31
1.5.2. Vulkanize olmuş kauçuk malzemelerin karakterizasyonu	31
1.5.2.1. Sertlik testi	31
1.5.2.2. Kalıcı deformasyon testi	32
1.5.2.3. Çekme testi	33
1.5.2.4. Isıl yaşlandırma testi	34
1.5.2.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi testi (TSSR)	34
2. LİTERATÜR TARAMASI	36
3. MALZEME VE YÖNTEM	41
3.1. Malzemeler	41
3.2. Yöntem	42
3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama	42
3.2.2. Vulkanizasyon öncesi testler	43
3.2.3. Vulkanizasyon sonrası testler	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi	48
4.2. RPA ile Gerçekleştirilen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	50
4.2.1. Frekans taraması testi	50
4.2.2. Pawlowski, Lee ve Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları	53
4.2.3. Payne etkisinin değerlendirilmesi	53
4.3. Yağda Yaşlanma Test Sonuçları	55
4.4. Sertlik Testi Sonuçları Değerlendirilmesi	55
4.5. Kalıcı Deformasyon	56
4.6. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi	57
4.7. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme (TSSR) Testi sonuçları	58
4.7.1. TSSR-metre kullanarak ölçülen çaprazbağ yoğunlukları	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	67
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hevea Braziliensis ağacı.....	4
Şekil 1.2. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı	5
Şekil 1.3. SBR'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.4. NBR'nin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.5. EPDM'in kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.6. BR'nin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.7. CR'nin kimyasal yapısı.	12
Şekil 1.8. Kuraray tarafından üretilen sıvı kauçuklar	14
Şekil 1.9. Araç lastiği yapısında kullanılan sıvı kauçuklar	14
Şekil 1.10. Karbon siyahı yüzeyindeki kimyasal yapılar	16
Şekil 1.11. TMTD'nin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 1.12. TMQ kimyasal formülü	24
Şekil 1.13. Açık mill	26
Şekil 1.14. Banbury	27
Şekil 1.15. İntermeş ve tanjantsal rotorların şematik gösterimi	28
Şekil 1.16. Örnek Banbury rotorları	28
Şekil 1.17. Reometre cihazı.....	29
Şekil 1.18. Standart bir reometre eğrisi.....	30
Şekil 1.19. Örnek bir RPA cihazı ve kalıbı	30
Şekil 1.20. Hidrolik pres	31
Şekil 1.21. Zwick marka sertlik ölçer (Shore A tipi).....	32
Şekil 1.22. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi	33
Şekil 1.23. Üniwersal çekme cihazı.....	33
Şekil 1.24. Isıl yaşlanma testlerinin yapıldığı etüv	34
Şekil 1.25. TSSR cihazı	34
Şekil 1.26. T10, T50, T90 ve TSSR index karakteristik değerleri	35
Şekil 3.1. Yağda şişme testi için oluşturulan düzenek	45
Şekil 3.2. S1 tipli numune	46
Şekil 3.3. TSSR test prosedürünün şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.1. Sıvı kauçukların tek başına kullanıldığı hamurların reometre eğrileri.....	49
Şekil 4.2. Sıvı kauçukların aromatic yağ ile birlikte kullanıldığı hamurları reometre eğrileri	49
Şekil 4.3. Sıvı kauçukların aromatic yağ yerine kullanıldığı hamurlar için frekans-tan δ ilişkisi.....	50
Şekil 4.4. Sıvı kauçukların aromatic yağ ile birlikte kullanıldığı hamurlar için frekans-tan δ ilişkisi	51
Şekil 4.5. Sıvı kauçukların aromatic yağ yerine kullanıldığı vulkanizatlarda frekans-tan δ ilişkisi.....	52
Şekil 4.6. Sıvı kauçukların aromatic yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatlarda frekans-tan δ ilişkisi	52
Şekil 4.7. Sıvı kauçukların aromatic yağ yerine kullanıldığı vulkanizatlarda Payne etkisi.....	54

Şekil 4.8. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatlarda Payne etkisi.....	54
Şekil 4.9. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların sertlik değerleri.....	55
Şekil 4.10. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların sertlik değerleri.....	56
Şekil 4.11. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların kalıcı deformasyonları	56
Şekil 4.12. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların kalıcı deformasyonları	57
Şekil 4.13. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların kopma dayanımı	57
Şekil 4.14. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların kopma dayanımı	58
Şekil 4.15. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri	59
Şekil 4.16. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların izotermal olmayan TSSR grafikleri	59
Şekil 4.17. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri	60
Şekil 4.18. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların izotermal olmayan TSSR grafikleri	60
Şekil 4.19. TSSR ve RPA cihazları kullanılarak bulunan çapazbağ yoğunluklarının kıyaslanması.....	65

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Etilen ve propilen oranının EPDM'in özelliklerine etkisi.....	10
Tablo 1.2. Polibütadien kauçukların özellikleri.....	12
Tablo 1.3. Bazı sıvı kauçukların moleköl ağırlıkları	15
Tablo 1.4. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan fırın siyahları ve özellikleri	17
Tablo 1.5. Kauçukların mineral yağlarla uyumu	20
Tablo 1.6. Mineral yağların anilin noktaları.....	20
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler	41
Tablo 3.2. Sıvı kaucukların özellikleri.....	42
Tablo 3.3. Hamur bileşimleri.....	42
Tablo 4.1. Hamurların reolojik özellikleri	49
Tablo 4.2. Pawlowski, Lee ve Coran yaklaşımına göre ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları.....	53
Tablo 4.3. Yağda şişme test sonuçları	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Yoğunluk (g/mm^3)
E*	: Kompleks modülü, (kPa)
E'	: Depo modülü, (kPa)
E''	: Kayıp modülü, (kPa)
G'	: Depo modülü, (kPa)
G''	: Kayıp modülü, (kPa)
Mc	: Molekül ağırlığı, (g/mol)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum tork, (dNm)
t ₀	: Numunenin ilk kalınlığı
T10	: Vulkanizatın %10 deformasyona uğradığı süre, (dk)
t ₅₀	: Vulkanizasyonun %50'sinin gerçekleştiği süre, (dk)
T50	: Vulkanizatın %50 deformasyona uğradığı süre, (dk)
t ₉₀	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
T90	: Vulkanizatın %90 deformasyona uğradığı süre, (dk)
tan δ	: Faz açısının tanjantı
t _i	: Numunenin test sonrası kalınlığı
TI	: TSSR endeksi
t _n	: Sıkıştırılmış kalınlık (Ayırıcıların kalınlığı)
ts ₂	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
W ₁	: Numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g)
W ₂	: Aşınma sonrası ağırlık (g)
η^*	: Kompleks viskozite, (Pa s)
η'	: Dinamik viskozite, (Pa s)

Kısaltmalar

BR	: Bütadien Kauçuk
CE	: Cure Extent (Pişme Genliği)
CLD	: Kaprolaktam Disülfid
CLD	: Çaprazbağ Yoğunluğu
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
DOTG	: Dio Tolil Guanidin
DPG	: Difenil Guanid
DPTT	: Dipentametilen Tiuram Tetrasülfid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTDM	: Morfolin Disülfid
ENB	: Etilen Norbornen
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
EPM	: Etilen propilen monomer
HNBR	: Hidrojenlenmiş nitril bütadien kauçuk
IIR	: İzopren Kauçuk

LBR- 305	: Sıvı Bütadien 305
LIR-290	: Sıvı İzopren 290
LIR-50	: Sıvı İzopren 50
LLDPE	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
LR	: Sıvı Kauçuk
LSBR-820	: Sıvı Stiren Bütadien 820
MBT	: 2-Merkaptobenzotiazol
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
MgO	: Magnezyum Oksit
NBR	: Nitril Bütadien Kauçuk
NR	: Doğal Kauçuk
ODR	: Oscillating Disc Rheometer (Salınımlı Disk Reometresi)
OTOS	: Noksietilen Tiokarbamil N-Oksietilen Sülfenamid
Phr	: Parts Per Hundred Rubber
PVC	: Poli Vinil Klor
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
Rpm	: Rounds Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBzTD	: Tetrabenzil Tiuram Disülfid
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2- Dihidrokinolin
TMTD	: Tetrametil Thiuram Disulfit
TPE	: Termoplastik Elastomer
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme)
UV	: Ultraviyolelet
XNBR	: Karboksile Nitril Kauçuk
ZnO	: Çinko Oksit

SIVI KAÇUKLARIN NİTRİL KAÇUĞUN İŞLENME KARAKTERİSTİKLERİ VE ISIL PERFORMANSI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

ÖZET

Nitril kauçuk (NBR), yağlara, hidrokarbon esaslı yakıtlara ve organik sıvılara karşı yüksek dayanımı sayesinde, hortum ve sızdırmazlık elemanları üretimi başta olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polar yapısından gelen bu üstünlüklerinin yanısıra işlenebilirliği zayıftır ve işleme kolaylaştırıcı katkıların çoğu ile zayıf uyum sergiler. İşlenebilirliğini kolaylaştırmak ve kauçuksu özelliklerini geliştirmek üzere NBR hamur bileşimi tasarımı, hem akademik hem de endüstriyel boyutta ilgi çeken bir konudur. Bu çalışmada, NBR esaslı kauçuk hamurlarında geleneksel proses yağları ve plastikleştiricilere alternatif olarak sıvı kauçukların plastikleştirici etkinliği değerlendirilmiş, farklı moleküler yapıda sıvı kauçukların bu hamurlardan elde edilecek malzeme özelliklerindeki etkileri çok yönlü olarak incelenmiştir. Homopolimer izopren kauçuk (LIR-50), kısmen hidrojenlenmiş izopren kauçuk (LIR-290), bütadien kauçuk (LBR-305) ve stiren-bütadien kauçuk (LSBR-820) olmak üzere dört farklı sıvı kauçuk kullanılmıştır. Tüm sıvı kauçuk tipleri hem referans reçetede aromatik yağ ile birebir oranda yer değiştirilerek, hem de reçetede toplam proses kolaylaştırıcı miktarı sabit kalmak üzere aromatik yağ ile birlikte ve eşit oranda kullanılmıştır. Bu yolla, aromatik yağa alternatif olarak sıvı kauçuk etkinliği ve iki türün sinerjik etkileşimi aynı anda değerlendirilmeye çalışılmıştır. Hamurların reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik, sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme ve yaşlanma özellikleri araştırılmıştır. Sıvı kauçuk içeren hamurların yağ dayanımının geliştiği ve NBR esaslı malzemelerde soğukta esneme dayanımının artırılmasında etkili olabilecek düşük kristallenme eğilimini sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: NBR, RPA, Sıvı Kauçuk, TSSR.

EFFECTS OF LIQUID RUBBER ON NITRILE RUBBER PROCESSING CHARACTERISTICS AND THERMAL PERFORMANCE

ABSTRACT

Nitrile Rubber (NBR) is widely used raw material for manufacturing various industrial rubber goods, such as hoses and sealings, thanks to its excellent oil resistance. Polar structure of NBR restricts compatibility with most of the process aids even it provides opportunity to be best choice for many industrial applications.

NBR compound design to improve processability and elastic properties is one of the most important issues for both rubber industry and academy. In this study, liquid rubbers having different molecular structures have been evaluated as alternative plasticizer in NBR based rubber compounds. Material properties have been studied, extensively. Four types of liquid rubbers as homopolymer isoprene rubber (LIR-50), partially hydrogenated isoprene rubber (LIR-290), butadiene rubber (LIR-50), and styrene-butadiene rubber (LSBR-820) were used in compounding step. Aromatic process oil was both completely and partially replaced by liquid rubbers in the reference formulation. In this manner, efficiency of liquid rubbers has been evaluated regarding rheological, physical, mechanical, dynamic, aging and temperature-scanning stress-relaxation properties. Besides, all the properties were measured for evaluating synergistic effect of liquid rubbers with aromatic process oil. Liquid rubber incorporated compounds were found to have improved oil resistance and lower crystallization tendency, which is a positive behavior for cold flex properties of NBR vulcanizates.

Keywords: NBR, PRA, Liquid Rubber, TSSR.

GİRİŞ

Nitril kauçuk (NBR), bütadien ve akrilonitrilin (ACN) kopolimeridir. Ana zincirindeki doymamışlık sayesinde kükürt ile vulkanize edilebilir. Yağlara, hidrokarbon esaslı yakıtlara ve organik sıvılara dayanıklı olması nedeniyle sızdırmazlık elemanları ve hotum imalatında, petrol ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu özelliğini polimer zincirindeki polar akrilonitril grubunun varlığıdır. NBR'nin akrilonitril oranının artışıyla birlikte yağ direnci artar, fakat malzemenin esnekliği ve kauçuksu özellikleri kötüleşir [1]. Bununla birlikte polar yapısı nedeniyle proses yağları ve çoğu plastikleştirici ile uyumsuzdur. Bu durum, işlenebilirliği kolaylaştırmak üzere kauçuk matrise katılabilecek katkıları sınırlamakta ve karıştırma prosesini zorlaştırmaktadır.

Sıvı kauçuklar (LR), düşük molekül ağırlıklı kauçuklar olarak tarif edilebilirler. Sentetik kauçuk monomerlerinin kontrollü polimerizasyonu ile dar molekül ağırlığı dağılımında ve istenen derecede polimerleştirilerek çok farklı özelliklerde sıvı kauçuk üretilmektedir. Dünyada sadece Japon Kuraray Co. Ltd. tarafından üretilmektedir. Temelde izopren, bütadien ve stiren-bütadien kauçuk olmak üzere üç farklı grupta sıvı kauçuk üretimi yapılmaktadır. Bunun yanısıra geliştirme aşamasında olan farnasen esaslı sıvı kauçuklar da gündemdedir. Sıvı kauçukların temel kullanım amacı plastikleştirici etkileridir. Bununla birlikte, ana kauçuk matris ile vulkanizasyon tepkimesine katılabilmesi sayesinde, geleneksel plastikleştiriciler gibi kullanım sırasında malzeme yüzeyine göçmezler. Bu sayede, hem yüzeyde oluşabilecek yapışma problemlerinin, hem de üründe yaşlanma nedeni ile esneklik kaybı problemlerinin önüne geçilebilmiş olur. Çaprazbağ yapısına katılabiliyor olması, aynı zamanda içine katıldığı hamurların elastik performansını artırıcı etki sağlamasına olanak tanır. En yaygın kullanım alanları lastik sırt hamurlarıdır [2].

Bu çalışmada, nitril kauçuğun plastikleştirilmesinde geleneksel proses yağları ve plastikleştiricilere alternatif olarak sıvı kauçuklar kullanılmış, sıvı kauçukların nitril kauçuk hamurlarının işlenebilirliği üzerindeki etkinliği değerlendirilmiştir. Referans alınan nitril kauçuk hamuruna izopren, bütadien ve stiren-bütadien bazlı sıvı

kauçuklar, hem tek başına hem de aromatik proses yağı ile birlikte çeşitli oranlarda dahil edilmiştir. Hamurların reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik ve yaşlanma özelliklerinin sıvı kauçuk kullanımından ne düzeyde etkilendiği araştırılmıştır.



1. TEORİK KISIM

Kristof Kolomb'un kauçuğu keşfeden kişi olduğu bilinmektedir. Kolomb, Orta ve Güney Amerika'daki yerlilerin bazı ağaçlardan elde ettikleri elastik reçinenin suya dayanıklılık gibi özelliklerinden yararlanarak, kumaş ve bot yapımında kullandıklarını gördü. Kolomb'dan sonra Avrupa'lı kaşifler de "Havea Brasiliensis" adı verilen bu ağaçtan elde edilen sütümsü sıvı ile ilgilenmeye başladılar. Kauçuktan yararlı ürünler üretme arayışı Büyük Britanya'dan Thomas Hancock'u 1820'de kauçuk işlemeyi kolaylaştıran bir makineyi tasarladı. 1839'da Amerikalı araştırmacı Charles Goodyear, kauçuğun daha faydalı bir malzeme olarak kullanımını sağlayan vulkanizasyonun keşfetti. O döneme kadar sadece Amazon Nehri kıyısında yetiştiği bilinen Hevea Brasiliensis ağacı, Brezilya'da yetiştirilmeye devam etti. 1876'da Henry Wickham, Brezilya'dan 70.000 Hevea tohumu topladı ve Londra'daki Kew Gardens'da ekimini gerçekleştirdi. Fakat iklim şartlarından dolayı ağacın İngiltere'de büyütülmesi başarılı olmadı. Günümüzde dünyada yılda 12 milyon tonun üstünde kauçuk üretilir [3,4].

Kauçuklar, çapraz bağlanmamış aynı zamanda çapraz bağlanabilme özelliğine sahip vulkanize olabilen polimerdir. Vulkanizasyondan önce plastik, sonra elastik özellikler sergilerler. Uygun şartlar altında şekillendirilebilirler [5]. Kauçuklar çaprazbağlandıktan sonra elastomerler grubunda yer alırlar. Elastomerler, oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki katına uzatılabilen ve bırakıldığında neredeyse orijinal boyuna geri dönebilen malzemeler olarak tanımlanırlar. Kauçuklar, çaprazbağlanmadan önce yapışkan özellikte, kimyasallara karşı dayanıksız ve mekanik özellikleri zayıf iken, çaprazbağlandıktan sonra çözünmeyen ve yüksek mekanik dayanımda malzemeler haline gelirler. Araç lastiklerinin çaprazbağlı kauçuklardan yapıldığı düşünülürse, çaprazbağlanmanın malzeme özelliklerinde ne denli önemli olduğu daha kolay anlaşılabilir.

1.1. Kauçuk Karışımı Bileşenleri

Bu bölümde, en yaygın kullanılan kauçuk türleri üretimi, özellikleri ve kullanım alanları özetlenmiştir. Kauçuklar doğal ve sentetik kauçuklar olmak üzere ikiye ayrılır.

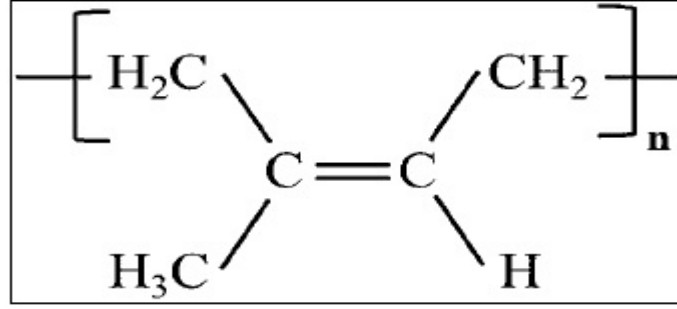
1.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk (NR), bitkisel kökenlidir. Ağırlıklı olarak *Hevea Brasiliensis* adlı ağacın özsütünden elde edilir. Kauçuk tarlalarında yıllık kauçuk üretimi günümüzde hektar başına 3000 - 3500 kg arasında değişmektedir. Şekil 1.1'de *Hevea Braziliensis* ağacının yaprak ve tohumu verilmiştir.



Şekil 1.1. *Hevea Brasiliensis* ağacı

Doğal kauçuk, *Hevea Brasiliensis* ağacının gövdesinden açılan bir yarıktan akan sütümsü sıvının çeşitli asidik katkıları ile çöktürülmesi, derişiminin artırılması ve kurutulması gibi adımlardan geçirilerek üretilir. Yüksek esneklik, yüksek yapışma kabiliyeti, kristallenebilmesi sayesinde iyi mekanik özellikler gibi avantajları sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir [6]. Düşük polaritesi nedeniyle yağ ve yakıtlara dayanımı zayıftır. Alkollere (etanol ve metanol gibi) ve ketonlara karşı direnci daha iyidir. Bununla birlikte, ana zincir üzerinde çok sayıda çift bağ içermesi nedeniyle ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ısıl yaşlanmaya karşı dayanıksızdır. Kimyasal yapısı Şekil 1.2 de verilmiştir.



Şekil 1.2. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı [7]

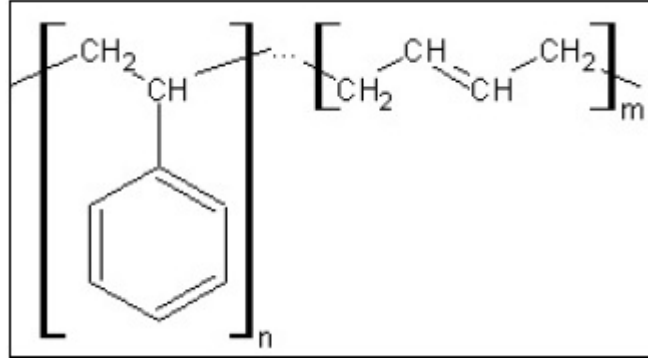
Doğal kauçuğun 2/3'ü otomobil lastiği üretiminde, kalan kısmı ise kauçuk esaslı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı, hortum, konveyör bant, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır.

1.1.2. Sentetik kauçuklar

20. Yüzyılın ortalarında, doğal kauçuk özelliklerini sağlayabilecek sentetik alternatiflerinin arayışı sırasında çok sayıda ve farklı özelliklerde sentetik kauçuk geliştirilmiştir. En çok kullanılan sentetik kauçuklar bütadien ve stiren monomerleri ile üretilen kauçuklar olmakla birlikte, spesifik özellikleri karşılayabilmek üzere silikon, florlu kauçuklar, akrilik kauçuklar gibi daha az kullanılan alternatifler de üretilmektedir [8].

1.1.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

İlk olarak 1929'da E.Tchunkur ve A.Bock tarafında, 75/25 oranında bütadien/stiren karışımının emülsiyon kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Başlangıçta yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyon sonucu çok geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimer üretimi gerçekleştirilmiş, Daha sonraları ise modifiye edici zincirlerin polimerizasyon ortamına eklenmesi ile ve 5°C civarında düşük sıcaklıklarda, daha iyi mekanik özellikler sergileyebilen SBR tipleri üretilmiştir. Ticari SBR'lerin stiren içeriği %23-40 aralığındadır [9,10]. SBR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.3'te verilmiştir [3].



Şekil 1.3. SBR'nin kimyasal yapısı

SBR, diğer doymamış kauçuklara benzer olarak genellikle kükürtle vulkanize edilir. NR'den farklı olarak, vulkanizasyon sisteminde daha az kükürt ve hızlandırıcı gerektirir. Yüksek sertlikte malzeme üretileceği zaman gerekli kükürt içeriği daha fazladır. SBR vulkanizasyonunda çoğunlukla çok hızlı hızlandırıcılarla (tiuramlar, ditiyokarbamatlar gibi) yavaş hızlandırıcıları (guanidinler gibi) veya vulkanizasyon inhibitörlerini bir araya getirerek güvenli hızlandırıcı sistemleri kullanılır.

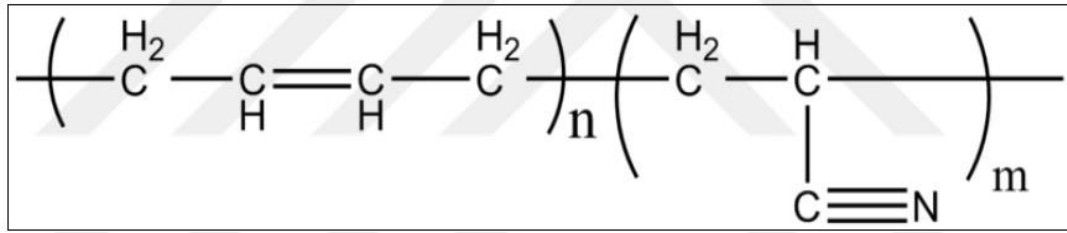
Ozon, UV, radyasyon, oksijen, ışıkla yaşlanmaya karşı dayanıksız, alkollere ve seyreltik asitlere karşı dayanıklıdır. Polar olmayan çözücüler, aldehitler, diester yağlar, konsantre asitler, aminler, alkaliler, esterler, eterler, alifatik bitkisel ve hayvansal yağlar, ve aromatik hidrokarbonlar, halojenli çözücüler ve hidrokarbonlar, ketonlar, mineral yağlar, fuel oil, petrol esaslı diğer sıvılar ve silikon yağına karşı dayanıksızdır. Bununla birlikte, adı geçen sıvılarda doğal kauçuğa kıyasla daha az şişme gösterir.

SBR'nin büyük bir kısmı araç lastikleri lastikleri ve otomotiv kauçuk parçalarında kullanılır. Bu alanlarda tercih edilmesinin nedeni yüksek aşınma direnci, düşük yuvarlanma direnci ve doğal kauçuğa kıyasla daha yüksek ısı yaşlanma direncidir. Ayrıca kolay işlenebilmesi ve pişme sırasında geri dönme (reversion) eğiliminin düşük oluşu da SBR'nin tercih edilmesinin nedenleri arasındadır. Yağ ve dolgu ile ön karıştırma yapıldıktan sonra kullanılan ticari türleri mevcuttur. Örneğin yağ ilave edilmiş SBR 1500 serisi, lastik sırt hamuru ve çeşitli teknik hamurların üretiminde, SBR 1509 serisi kablo kılıfı ve izolasyon hamuru üretiminde, SBR 1573 serisi fren ve debriyaj balataları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcıların üretiminde, SBR 1707 serisi açık renkli ve şeffaf malzemelerin üretiminde, 1712 serisi lastik sırt hamuru,

konveyör bant ve koyu renkli teknik parçaların üretiminde, SBR 1848 serisi ise V-kayışı gibi dinamik parçaların üretiminde tercih edilir [5].

1.1.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

İlk olarak 1930'lu yıllarda, akrilonitril ve bütadienin kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Ticari olarak üretimi ilk kez Almanya'da 1934 yılında akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Nitril kauçuk (NBR), polar yapısı sayesinde polar olmayan çözücülere, yağlara ve yakıtlara karşı oldukça dayanıklıdır. Akrilonitril içeriğinin artmasıyla birlikte polaritesi artarken, yağ ve yakıt dayanımı da artar. SBR üretimine benzer şekilde, çoğunlukla düşük sıcaklıklarda (5-30°C) emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir [5]. NBR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir [3].



Şekil 1.4. NBR'nin kimyasal yapısı

Ticari olarak üretilen NBR'nin molekül ağırlığı, bağlayıcı olarak kullanılacağı durumda $M_n \approx 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ civarı, çaprazbağlı kauçuk malzeme üretiminde kullanılacaksa $M_n \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ civarındadır. Kopolimerler hazırlama koşullarına bağlı olarak yüksek dallanmışlıkta olabilir. Kopolimerizasyon sıcaklığının artması ile daha geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip ve daha yüksek dallanmışlıkta polimer oluşmaktadır.

NBR kauçukların temel özellikleri, akrilonitril içeriğine bağlıdır. Akrilonitril oranı arttıkça yağ ve yakıt direnci, polar olmayan çözücülere dayanımı, bariyer özellikleri, plastikleştiricilerle karışabilme özelliği, sıcaklık dayanımı, polar kauçuklarla karışabilme özelliği, yaşlanma dayanımı, aşınma dayanımı, kopma dayanımı ve sertliği artar; ancak esneklik, düşük sıcaklık özellikleri ve peroksitle pişme hızı azalır [7,9]. En fazla üretilenler akrilonitril içeriği % 18 - 51 olan nitril kauçuklardır.

NBR, ana zincirinde önemli miktarda çift bağ içerdiğinden oksidasyona ve ozona karşı sınırlı direnç gösterir. Genellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılır (örneğin sıcak

yağlarda sızdırmazlık olarak). Bu nedenle, beklenen ısı dayanımı sergileyebilmesi için stabilizörlerle desteklenirler. Bu özelliği geliştirmek üzere zaman zaman nitril kauçuk, poli(vinil klorür) (PVC) veya EPDM kauçuk ile harmanlanarak kullanılır [11].

NBR, düşük gerilme mukavemetine sahiptir ve çekildiğinde kristallenmez. İstenen mekanik özellikleri karşılayabilmesi için takviye edici dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır. Uygun dolgu maddesi kullanılarak hazırlanan NBR vulkanizatları, NR ve SBR'den daha yüksek aşınma direncine sahiptir. NBR esaslı hamurlarda kullanılan plastikleştiriciler kauçuk matrisine uyumluluğun sağlanabilmesi için polar olmalıdır. Bu amaçla genellikle ester ve eter bazlı plastikleştiriciler veya bunların oligomerik türevleri kullanılır.

Sıcak NBR üretiminde 2-propenenitril, çeşitli bütadien monomerleri (1,3-bütadien, 1,2-bütadien dahil olmak üzere), radikal oluşturucu aktivatörler ve bir katalizör kullanılır. Kolay işlenebilir NBR eldesi amacıyla dallanma arzu edildiği durumda polimerizasyon 30–40°C civarında gerçekleştirilir. Soğuk üretim de sıcak üretime benzer şekilde yapılır. Bu durumda sadece reaksiyon sıcaklığı değişir; 5–15 °C'de polimerizasyon gerçekleştirilir [8]

Ticari olarak üretilen NBR'nin en büyük kısmı otomotiv ve motor endüstrisi için yağ ve yakıt nakil ekipmanları üretiminde, kalan kısmı ise V kayışları, sentetik deri, yazıcı silindiri, kablo kılıfı, tek kullanımlık eldiven, , makine ve pompalar için sızdırmazlık elemanları ve yağa dayanıklı konveyör bantların üretiminde kullanılır [5,14].

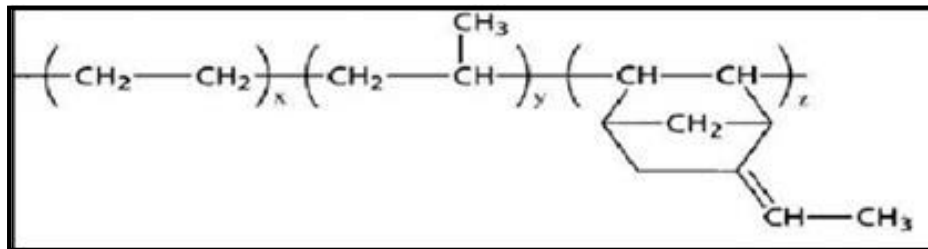
NBR gibi yüksek yağ ve yakıt dayanımının yanı sıra daha yüksek çalışma sıcaklıkları ve ısı dayanım arzu edilen uygulamalarda ise NBR'nin çift bağlarının doyurulması yoluyla üretilen hidrojenlenmiş akrilonitril-butadien kauçuğu (HNBR) kullanılır. HNBR, çözelti haline getirilmiş nitril kauçuğun kobalt, iridyum, rodyum, rutenyum ve paladyum kompleks tuzları gibi katalizörlerin eşliğinde tam ya da kısmi hidrojenlenmesi ile üretilir. Tam hidrojenasyon sırasında tüm doymamış C = C bağları doyurulur, ama polar C ≡ N grupları kimyasal olarak değişmeden kalır. Peroksit vulkanizasyonu veya diğer kükürtsüz vulkanizasyon sistemlerden biri tercih edilerek çaprazbağlanır; böylelikle de sıcak hava ve sıcak yağlara karşı daha da

yüksek direnç elde edilir. Tatmin edici düzeyde gerilme mukavemeti, düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellikler ve çok iyi aşınma direncine sahiptir. Bu özellikleri aynı zamanda yaşlanma sonrasında da geçerlidir.

Akrilonitril ve butadien monomerlerinin yanında akrilik asit veya metakrilik asit ile birlikte polimerizasyon ile karboksile nitril kauçuklar (XNBR) elde edilir. Bu reaksiyonda, karboksil grupları kopolimer ana zincirine yan grup halinde bağlanarak bir terpolimer oluşturulur. XNBR vulkanizasyonunda metal oksitler kullanıldığında çaprazbağlanma tercihen yan gruplar üzerinden gerçekleşir. Metal oksitler varlığında çaprazbağlar yanında oksit ve karboksil grupları arasında oluşan koordinasyon bağları sayesinde vulkanizatların yağlara karşı direnci diğer nitril kauçuk tiplerine göre çok daha yüksektir. XNBR vulkanizatları ayrıca mükemmel aşınma direncine ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, dolgu maddeleri ile karışmaları daha kolaydır [11].

1.1.2.3. Etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM)

Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. İlk olarak etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile etilen propilen kauçuğu (EPM) üretilmiştir. Tamamen doymuş yapıda olan EPM'in kükürt ile vulkanizasyonunu mümkün kılmak için polimerizasyon ortamına, yapıya çift bağ katabilecek bir dien monomeri katılarak terpolimer yapısında olan etilen propilen dien kauçuğu (EPDM) sentezlenmiştir [22]. Dien grubu olarak farklı türler kullanılmakla birlikte bunlardan en yaygını etilden norbornendir (ENB). Dien grubu olarak ENB içeren EPDM'in kimyasal yapısı Şekil 1.5'te verilmiştir [7].



Şekil 1.5. EPDM'in kimyasal yapısı

EPDM'in özellikleri bileşimine güçlü şekilde bağlıdır. %45-60 civarında etilen içeren EPDM tamamen amorfür. Yarı-kristalin bir davranış gösteren EPDM

türlerinde etilen miktarı %70- 80 civarındadır. Tablo 1.1’de etilen ve propilen oranlarının EPDM özelliklerine etkisi özetlenmiştir [5].

Tablo 1.1. Etilen ve propilen oranının EPDM’in özelliklerine etkisi

Etilen miktarı artarsa	Propilen miktarı artarsa
Kristallik artar	Amorfluk artar
Mekanik dayanım ve sertlik artar	Düşük sıcaklık özellikleri artar
Kalıcı deformasyon azalır	Esneklik artar
Düşük sıcaklık özellikleri gelişir	İşlenmesi kolaylaşır

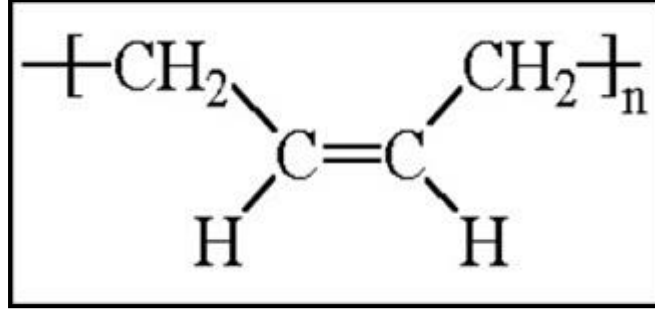
EPDM, ozon, oksijen ve hava koşullarına karşı yüksek direnci ile bilinir [12]. Ayrıca ısı dayanımı ve yüksek sıcaklıkta çalışma performansı da oldukça iyidir. 150°C’ye kadar olan uygulamalarda kullanılabilir. Düşük sıcaklıkta ise performansı ortalama düzeydedir. -50 °C’den düşük sıcaklıklarda kullanımı uygun değildir.

EPDM’in mekanik özellikleri, hamur bileşiminde yer alan dolgu maddesine çok bağlı olmakla birlikte genel olarak NR ve SBR gibi genel amaçlı kauçuklarınkine kıyasla daha düşüktür. Dinamik yorulma dayanımı yetersizdir. Isıl yaşlanma direnci ise NR, SBR ve NBR’dan [7,11]. Elektrikli yalıtma özellikleri yüksek sıcaklıkta ve yaşlanma sonrasında bile iyidir.

EPDM, otomotiv endüstrisinde, kablo izolasyonunda, enerji santrallerinde, plastik malzemelerin modifikasyonunda ve kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.2.4. Polibütadien kauçuk (BR)

Doğal kauçuğa alternatif sentetik kauçuk geliştirilmesi sırasında üretimi başarılı kauçuklar arasında yer alır [7]. Bütadien kauçuk (BR), izopren gibi anyonik olarak veya Ziegler-Natta kataliziyle sentezlenebilir. Sıcakta ve soğukta emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen bütadien kauçuk tipleri mevcuttur [13,14]. Kimyasal yapısı Şekil 1.6’da verilmiştir [7].



Şekil 1.6. BR'nin kimyasal yapısı

Elde edilen reaksiyona bağlı olarak üç farklı BR türü vardır. Bunlar cis-1,4 polibütadien, 1,2-vinil polibütadien ve trans-1,4 polibütadiendir. Bu türlerin avantaj ve dezavantajları cis içeriği yüksek olan bütadien kauçukların camsı geçiş sıcaklığı -90°C civarındadır; bu nedenle düşük sıcaklık esnekliği oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek aşınma direnci, en tipik özellikleri arasındadır. Esnekliğinin yüksek oluşu, lastiklerde ıslak tutuş özelliğinin düşük olmasını da beraberinde getirir. Cis 1,4 içeriği azaldıkça ve 1,2 vinil içeriği arttıkça, düşük sıcaklık özellikleri, aşınma direnci ve esnekliği azalır. Bütadien kauçuğun proses özellikleri polimerizasyon koşullarına göre değişmektedir. Farklı bütadien kauçuk tiplerinin sahip olduğu özellikler Tablo 1.2’de verilmiştir [7].

Lastik sırt hamurlarında, özellikle de kış lastiklerinin buz tutuşunun iyileştirilmesinde NR ve SBR yanında, uygun polimerizasyon koşullarında üretilen yeni nesil BR tipleri kullanılmaktadır. Bütadien kauçuk, ana zincirinde yer alan çift bağlardan dolayı ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ısı etkisinde yaşlanmaya karşı oldukça dayanıksızdır; fakat NR’a kıyasla daha dirençli olduğu da bilinmektedir. Bu sayede, NR esaslı hamurların yaşlanma dayanımının geliştirilmesi amacıyla BR ile harmanlanması yaygın bir uygulamadır [7].

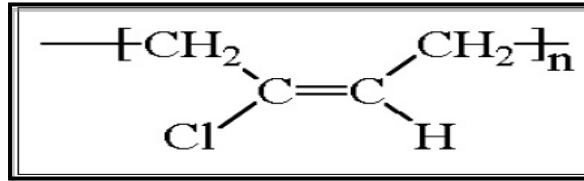
Üretilen bütadien kauçuğun %90’ı lastik imalatında kullanılır. Konveyör bant ve ayakkabı tabanı gibi yüksek aşınma gerektiren yerlerde de tercih edilir. Ayrıca lityum katalizör ile üretilen BR(Li-BR), plastikler için darbe arttırıcı olarak da kullanılır [5,7].

Tablo 1.2. Polibütadien kauçukların özellikleri

Cis 1,4 polibütadien	Trans 1,4 polibütadien	Vinil 1,2 polibütadien
Düşük sıcaklık özellikleri daha iyidir.	Düşük sıcaklık özellikleri cis türü ile karşılaştırılınca daha kötüdür.	Düşük sıcaklık özellikleri cis türü ile karşılaştırılınca daha kötüdür.
Uzama kristallenmesi görülmez.	Meksnik özellikleri ve yırtılma dayanımı cis türünden daha iyidir.	Esneklik ve aşınma dayanımı daha kötüdür.
Aşınma dayanımı daha iyidir.	Aşınma dayanımı kötüdür.	Ozon UV açık hava dayanımı diğer türlere göre daha iyidir.

1.1.2.5 Polikloropren

Polikloropren (CR), kloroprenin polimerizasyonu ile üretilen bir sentetik kauçuktur. İlk olarak 1930'da DuPont adına çalışan araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir. Yine ticari olarak ilk defa DuPont tarafından 1931'de Duprene markasıyla pazara sunulmuştur. 1937'de yeni ticari ismi olan "NEOPREN GN" ismi ile pazarlanmaya başlandı. "Neopren" adı "kloropren" yerine kullanılan bir isim olarak yerleşmiştir. Kloroprenin kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir [7].



Şekil 1.7. CR'nin kimyasal yapısı.

Neopren, 2-klorobutadienin serbest radikal emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Potasyum persülfat kullanılarak polimerizasyon başlatılır. Rusya ve Çin hariç yaklaşık yılda 300.000 ton neopren üretilmektedir [8].

Kloropren kauçuk üretiminde farklı kükürtlü türler ile modifikasyon yoluyla alternatif hammaddeler üretilebilmektedir. Temel olarak G, W ve T olmak üzere üç farklı CR tipi vardır [7].

G tipi CR üretiminde polimerizasyon aşamasında komonomer olarak kükürt kullanılır ve polimer hızlandırıcı ile stabilize edilir. W tipi CR üretiminde polimerinin içerisinde kükürt ve hızlandırıcı ilavesi yapılmaz. G tipi kloroprene göre

daha dar molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimer elde edilir. T tipi CR'in kimyasal yapısı W tipine benzerlik gösterir. Farkı, yapısında jel bulundurması ve bu jelin proses kolaylaştırıcı olarak görev almasıdır [14,15,16].

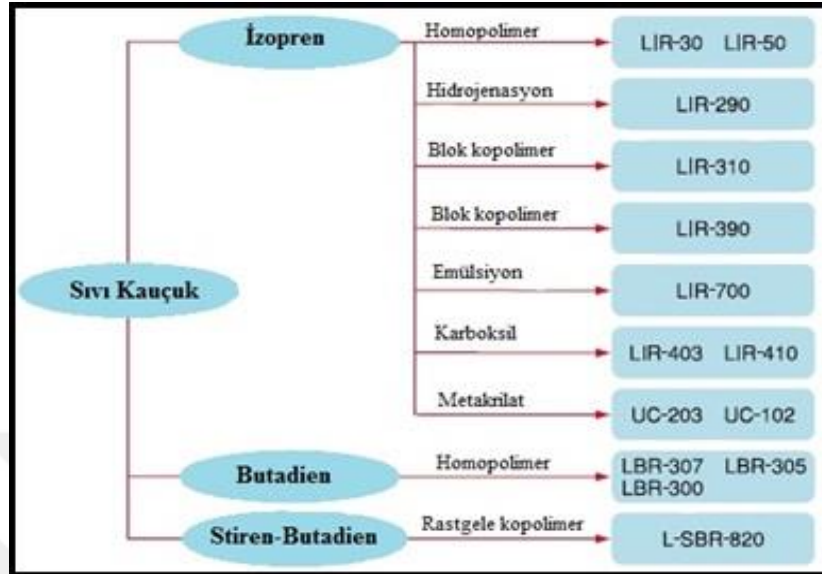
Polikloropren kauçuk polar bir kauçuktur; yağ direnci NBR kadar olmasa da apolar kauçuklara göre iyidir. Yapısındaki Cl atomları hava koşulları ve ozona karşı dayanıklılık sağlar ve alev geciktirme özelliği kazandırır. Neopren son zamanlarda dizüstü bilgisayar kılıfları, tablet tutucular, uzaktan kumandalar ve bisiklet güderi gibi günlük kullanıma yönelik çok sayıda malzeme için tercih edilen bir hammadde haline gelmiştir. Aynı zamanda yüksek basınçlı hidrolik ve fren hortumları, conta, tampon, motor takozları, silindir kaplamaları, kimyasal madde içeren tank kaplamaları, elektrik kablo izolasyonu ve V - kayışı imalatında da yaygın olarak kullanılır [5].

1.2.2.6. Sıvı kauçuklar

Sıvı kauçuklar (LR), düşük molekül ağırlıklı kauçuklar olarak tarif edilebilirler. Sentetik kauçuk monomerlerinin kontrollü polimerizasyonu ile dar molekül ağırlığı dağılımında ve istenen derecede polimerleştirilerek çok sayıda ve çok farklı özelliklerde sıvı kauçuk üretilebilmektedir. Dünyada sadece Japon Kuraray Co. Ltd. tarafından üretilmektedir. Temelde izopren, bütadien ve stiren-bütadien kauçuk olmak üzere üç farklı grupta sıvı kauçuk üretimi yapılmaktadır. Bunun yanı sıra geliştirme aşamasında olan farnasen esaslı sıvı kauçuklar da gündemdedir. Sıvı kauçukların temel kullanım amacı plastikleştirici etkileridir. Bununla birlikte, ana kauçuk matris ile vulkanizasyon tepkimesine katılabilmesi sayesinde, geleneksel plastikleştiriciler gibi kullanım sırasında malzeme yüzeyine göçmezler. Bu sayede, hem yüzeyde oluşabilecek yapışma problemlerinin, hem de üründe yaşlanma nedeni ile esneklik kaybı problemlerinin önüne geçilebilmiş olur. Çaprazbağ yapısına katılabiliyor olması, aynı zamanda içine katıldığı hamurların elastik performansını artırıcı etki sağlamasına olanak tanır. En yaygın kullanım alanları lastik sırt hamurlarıdır [2].

Sıvı kauçuklar renksiz, şeffaf ve kokusuzdur. Uçucu organik bileşik (VOC) içerikleri düşüktür. Düşük Tg değerleri nedeniyle düşük sıcaklıklarda kauçuk benzeri davranış sergilerler.

Şekil 1.8’de ticari olarak üretimi olan sıvı kauçuk tipleri, Şekil 1.9’da ise lastik bileşiminde kullanımı önerilen sıvı kauçukların ticari isimleri verilmiştir [2].



Şekil 1.8. Kuraray tarafından üretilen sıvı kauçuklar



Şekil 1.9. Araç lastiği yapısında kullanılan sıvı kauçuklar

Tez çalışmasında kullanılan üç farklı sıvı kauçuk tipinin, ticari olarak ulaşılabilen grupları ve bunların molekül ağırlıkları Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı sıvı kauçukların molekül ağırlıkları

Ana matris	Sınıf	Molekül ağırlığı (g/mol)
LIR	LIR-30	28.000
	LIR-50	54.000
	LIR-310	32.000
	LIR-410	30.000
	LIR-290	31.000
	LIR-700	28.000
	LBR	LBR-302
LBR-307		8.000
LBR-305		26.000
LBR-300		45.000
LBR-352		9.000
LBR-361		5.500
L-SBR	L-SBR-820	8.500
	L-SBR-841	10.000

1.3. Kauçuk Hamurunda Yer Alan Bileşenler

1.3.1. Dolgular

Dolgular, kauçuk hamurunun özelliklerini geliştirmek, işlenebilirliğini arttırmak, renklendirmek ve fiyat düşürmek için karışıma katılan malzemelerdir. Kauçuklara katılan dolgu maddeleri spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özelliklerine göre çeşitlendirilir.

Tanecik büyüklüğü: Dolguların tanecik büyüklüğü genelde 1- 5000 nanometre arasında değişmektedir. 1-100 nanometre arası tane büyüklüğüne sahip olanlar takviye edici özellik gösterir.

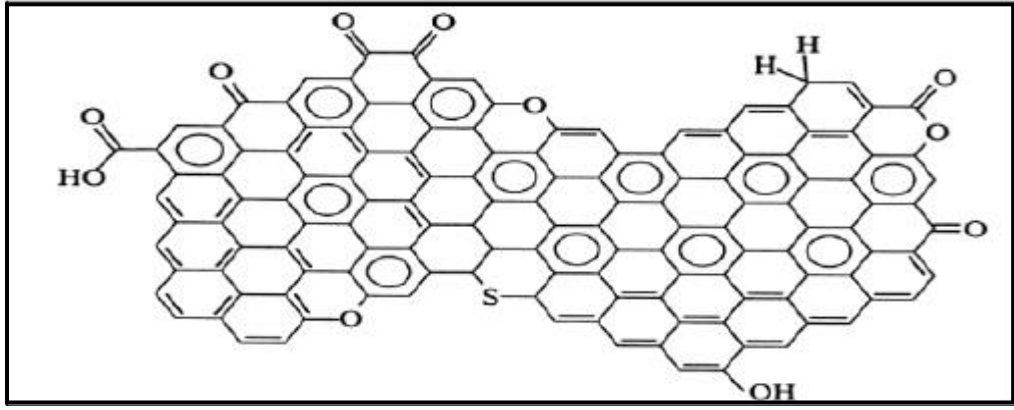
Yüzey alanı: Yüzeyin bir metre karesinde kaç gram dolgu maddesi olduğunu ifade eder. Yüzey alanı arttıkça dolgu maddesinin takviye etme özelliği gelişir.

Yapı özelliği: Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı

kazanmaktadır. Bu durum temel olarak karbon karasında söz konusudur. Yapı özelliği yüksek olan karbon karalarının takviye edici özelliği de yüksektir [21].

1.3.1.1. Karbon siyahları

Karbon siyahı, kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan takviye edici dolgu maddesidir. Pazarda gördüğümüz çoğu kauçuk ürününün siyah renkli olması da bu nedendir. Karbon siyahlarının kuvvetlendirici olarak keşfi 1904 yılında Mote, Mathews ve arkadaşları tarafından İngiltere’de gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1910 yılında otomobil lastiği üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 1.10’da karbon siyahının kimyasal yapısı görülmektedir [16].



Şekil 1.10. Karbon siyahı yüzeyindeki kimyasal yapılar

Karbon karası metan gazı, petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmen yanması veya ısıl bozundurulması ile elde edilir. Üretilen karbon karasının %95’i kauçuk sanayinde, kauçuk sanayi dışında matbaa mürekkebi üretiminde, plastik malzemelerde katkı olarak, boya ve adsorban madde olarak tüketilmektedir. Üretimlerine göre kanal siyahları, fırın siyahları ve termal siyahlar olmak üzere 3 sınıfa ayrılır [5].

Fırın siyahları: Tanecik büyüklüğü 18-85 nm arasında olan karbon siyahlarıdır. Fırın siyahları, kauçuk sanayinin kullandığı temel karbon siyahlarıdır. En bilinen tiplerine süper yüksek aşınma fırın siyahı (SAF), yüksek aşınma fırın siyahı (HAF), hızlı ekstrüzyon siyahı (FEF) örnek verilebilir. Son harf “F” İngilizce’de fırın anlamına gelen “furnace” kelimesinden gelmektedir [5]. Temel karbon siyahı tipleri ve özellikleri Tablo 1.3’te verilmiştir.

Kanal siyahları: Bu çeşit karbon siyahı doğal gazın kısıtlı oksijenle demir plakalar üzerinde yanmasıyla elde edilir. Asidik özelliğe sahiptir. Tane büyüklüğü 15-40 nm ve PH değeri yaklaşık 5 civarındadır. Oksijen miktarının artması, gözenek büyüklüğünün artmasına ve parçacık büyüklüğünün küçülmesine sebep olmaktadır [5]. En önemli kanal siyahı tipleri EPC ve MPC'dir. İsimlerinin sonunda bulunan C harfi İngilizce'de kanal anlamına gelen "channel" kelimesinden gelmektedir.

Tablo 1.4. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan fırın siyahları ve özellikleri

ASTM kodu	Kısaltma	Özelliği	Tane büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N110	SAF	Üstün aşınma	11-19	125-155
N220	ISAF	Yüksek aşınma	20-25	110-140
N330	HAF	Yüksek aşınma	26-30	70-90
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	45-69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon siyahı	40-48	36-52

Termal siyahlar: Isı etkisi ile hidrokarbonların bozundurulmasından elde edilir. İsimlerinin sonundaki T harfi İngilizce'de ısı anlamına gelen "thermal" kelimesinden gelmektedir. Esneklik, düşük kalıcı deformasyon ve yüksek ısı dayanım gerektiren malzemelerin üretiminde kullanılırlar [5]. En bilinen termal siyahlar ince termal (FT) ve orta termaldir (MT).

Karbon siyahı, son derece küçük parçacıklardan oluşur [17]. Tane büyüklüğü aralıklarına göre karbon siyahları ASTM tarafından gruplandırılmıştır; detaylar ASTM D 1765 nolu standartta verilmiştir [18]. Bu kodlar, karbon siyahının sağlayacağı pişme hızı, tane büyüklüğü ve yapı özelliği ile ilgili bilgi verir. Kodun ilk hanesinde yer alan "N" veya "S" harfleri sırasıyla normal hızlı ve yavaş pişme karakteristiğini ifade eder. İkinci hanede bulunan ve 1-9 arasındaki rakam tane büyüklüğü ile ilgilidir ve rakam büyüdükçe tane büyüklüğü düşer. Son iki basamak ise, karbon karası tipinin yapı özelliğini ifade eden fakat sayının büyüklüğü ile yapı değeri arasında doğrudan bir ilişki yoktur.

Karbon karasının tane boyutu azaldıkça, vulkanizatın gerilme dayanımı artar. Cabot Corporation tarafından gerçekleştirilen temel bir çalışmada 20 phr yağ içeren SBR

esaslı bir referans hamurda yapı özelliği birbirine yakın fakat farklı tane büyüklüğüne sahip iki karbon tipi için mekanik özellikler değerlendirilmiştir [19]. Her iki hamur da 65 Shore A sertliğe gelecek şekilde uygun karbon siyahı miktarı ile takviye edilmiştir. N550 ile takviye edilen vulkanizat için kopma dayanımı 17,9 MPa iken N347 kullanılan vulkanizatın ki 22,8 MPa olarak elde edilmiştir. İki karbon karası arasındaki fark, tanecik boyutlarındadır. N337, N550 ile yaklaşık aynı yapı değerine sahip olmasına rağmen tane büyüklüğü daha düşüktür. Karbon siyahı aynı zamanda güçlü bir ultraviyole ışığı (UV) emicidir ve bu sayede kauçuk malzemeleri güneş ışığına karşı koruma özelliğine sahiptir. Bu avantaj, özellikle NR ve SBR gibi doymamış kauçuklar durumunda önemlidir.

1.3.1.2. Silikalar

Silika, ana zinciri silikon ve oksijenden oluşan amorf yapılı bir dolgu maddesidir. Tanecik boyutu yaklaşık 1-30 nm, yüzey alanı ise 20-300 m²/g aralığındadır. Karbon karası ile silika arasındaki temel farklardan biri renkleridir. Siyah dışında bir renkte üretilmek istenen ve yüksek mekanik dayanım istenen bir malzemede kullanılabilen dolgu maddesi silikadır. Silikanın, UV direnci kazandırma etkisi söz konusu değildir.

Silikanın karbon siyahına kıyasla, kauçuk malzemenin modülünü geliştirme özelliği düşüktür. Aşınma direnci ve yırtılma direnci yüksek vulkanizatlar verir. Bununla birlikte, polar yapısından dolayı karışımdaki diğer bileşenleri yüzeyinde absorbe ederek vulkanizasyonu yavaşlatır [14,20].

1.3.1.3. Killer

Beyaz ürünler için kullanılır ve az da olsa güçlendirme özelliği verirler. Avantajları fiyatlarının düşük olmasıdır [14].

1.3.1.4. Kalsine kaolin

Suyu uzaklaştırılmış kaolinlerdir. İyi elektrik direncinden dolayı kablo endüstrisinde tercih edilir. Killere kıyasla daha yüksek sertlik ve kopma dayanımı gösterirler [14,20].

1.3.1.5. Kalsiyum karbonat

Kireç taşı adı da verilen bir kimyasal bileşiktir. Karışımlarda fiyat düşürmek için kullanılır. Karışıma yüksek oranda katılması tercih edilir. Fakat bu durum vulkanizatın mekanik ve fiziksel özelliklerinde düşüşe sebep olur [14,20].

1.3.1.6. Metal oksitler

Yüksek oranda beyazlık sağlamasından dolayı beyaz ürünlerde titanyumdioksitin kullanımı yaygındır. Çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO) de hem aktivatör olarak, hem de takviye edici olarak kullanılan metal oksitlerdir [14].

1.3.1.7. Talk

Kimyasal bileşimi magnezyum silikattır. Hamura ortalama fiziksel özellikler verir. Diğer beyaz dolgulara göre pahalıdır [14].

1.3.2. Proses yağları

Karışımda dolgu maddesinden sonra en fazla kullanılan malzemedir. İşlevleri dolgu maddelerinin dağılımını iyileştirmek, dolgu maddelerini ve polimeri ıslatarak karışım esnasında sürtünmeleri azaltmak, viskoziteyi düşürmek, akışkanlığı artırmak ve özetle işlenebilirliği kolaylaştırmaktır. Proses yağları mineral, doğal ve sentetik proses yağları olarak üç kategoriye ayrılır.

1.3.2.1. Mineral yağlar

Ham petrolün destilasyonundan elde edilen ürünler rafinasyona tabi tutularak madeni yağ haline gelmektedir. Ucuz olması ve polimerin yapısına kolaylıkla katılması sebebiyle en fazla kullanılan yağ grubudur. Mineral yağlar parafinik, naftanik ve aromatik olarak üç şekilde bulunur. Her üç yağ grubunda da parafinik, aromatik ve naftanik yapılar mevcuttur. Yağın tipini, hangi yapının baskın olarak yer aldığı belirler [28].

Parafinik ve naftanik yağlar göreceli olarak daha düşük viskoziteye sahiptirler. Açık renkli olduğundan dolayı açık renkli karışımlarda kullanılabilirler. Aromatik yağlar, çoğu kauçuk tipi için kimyasal olarak daha uyumlu bir yağ grubudur. Hamur

yapışkanlığını arttırmaları önemli bir avantajdır. Ucuz olmasından dolayı karışımın maliyetini düşürür. Kullanım oranı arttıkça ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerinde bozulmaya sebep olurlar. Koyu renklidirler. Tablo 1.5'te hangi mineral yağın hangi kauçuk ile uyumlu olduğu özetlenmiştir [5].

Tablo 1.5. Kauçukların mineral yağlarla uyumu

Mineral yağlar	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
Parafinik	+	+	+	+	-	-	+	+
Naftanik	+	+	+	0	0	0	+	0
Aromatik	+	+	+	+	+	+	0	-
(+) Uyumlu	(0) Şartlara göre uyumlu			(-) Uyumsuz				

Anilin noktası yağın aromatikliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Anilin noktası, yağın sabit bir orandaki anilin ile homojen bir karışım verebildiği sıcaklıktır. Yağın anilin noktası ne kadar düşükse aromatik içeriği o kadar yüksektir. Tablo 1.6'de mineral yağların anilin noktaları verilmiştir.

Tablo 1.6. Mineral yağların anilin noktaları

Yağ tipi	Anilin noktası (°C)
Parafinik	95-130
Naftanik	70-95
Aromatik	35-70

1.3.2.2. Doğal yağlar

Doğal yağlar geçmişte kauçuk sektöründe daha fazla kullanılmaktaydı. Pahalı olması ve çok sayıda sentetik alternatifinin geliştirilmiş olması nedeniyle doğal yağların yerini birçok uygulamada mineral yağlar almıştır. Doğal yağlar, bitkisel ve hayvansal olarak iki gruba ayrılır. Bitkisel yağlara örnek olarak pamuk, ayçiçek ve fındık yağını, hayvansal yağlara örnek olarak ise don yağı ve hint yağını verebiliriz.

1.3.2.3. Sentetik yağlar

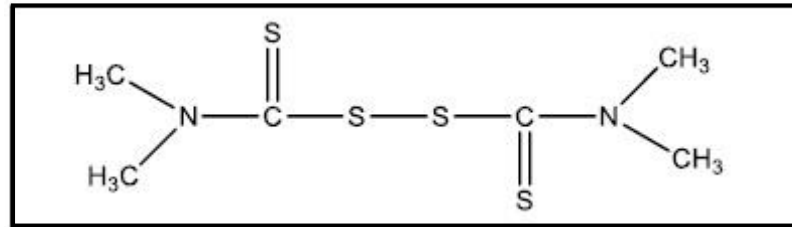
Genellikle polar yapısından dolayı NBR ve CR kauçuk karışımlarında kullanılır. Karışıma düşük sertlik, yüksek uzama, yüksek elastikiyet çok iyi düşük sıcaklık

performansı sağlarlar. Dezavantajları pahalı olmalarıdır ve bu nedenle mineral yağlara kıyasla daha az kullanılmaktadırlar [5].

1.3.3. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürtle vulkanizasyon süresini önemli ölçüde kısaltan katkılardır. Vulkanizatların özelliklerini, özellikle de yaşlanma direncini olumlu yönde etkilerler. Ön vulkanizasyon ve reversiyon olasılığını, kükürdün kauçuk yüzeyine göç etmesi olasılığını azaltırlar [25]. Kauçukların kükürtle vulkanizasyonunda kullanılan hızlandırıcıların tamamı organik yapılıdır. Çoğu molekül yapılarında kükürt ve azot atomları içerir. Kimyasal bileşimine göre guanidinler, tiazoller, sülfenamidler, tiuramlar, ditiyokarbamatlar ve diğer hızlandırıcılar olmak üzere gruplandırılırlar.

Tiuramlar: Doymamış kauçukların yarı etkin (semi-EV) ve etkin (EV) vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan çok hızlı hızlandırıcılardır. En iyi bilinenleri tetrametiltiuram disulfit (TMTD) ve tetraetiltiuram disulfitir (TETD). Çoğu zaman sülfenamidler ve tiazoller ile birlikte kullanılırlar. Şekil 1.11’de örnek olarak TMTD’nin kimyasal yapısı verilmiştir [5,14].



Şekil 1.11. TMTD’nin kimyasal yapısı

Guanidinler: Kısa indüksiyon süresi ve geniş vulkanizasyon platosu veren yavaş hızlandırıcılardır. En sık kullanılan guanidinler difenilguanidin (DPG) ve diotolilguanidin'dir (DOTG). Alkali karakterleri vardır. Aynı zamanda kuvvetli asidik karakterli katkı maddeleri ve silika ile hazırlanan hamurlar için de uygundur. Guanidinlerle hazırlanan vulkanizatlar nispeten yüksek çaprazbağ yoğunluğu, iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Çoğunlukla polisülfidik çaprazbağlar vermeleri nedeniyle termo-oksidatif yaşlanmaya karşı göreceli olarak dayanıksızdırlar. Guanidinler özellikle sert kauçuk üretimi sırasında birincil hızlandırıcı olarak kullanılır. Ancak genellikle hızlı (tiazoller), çok hızlı (tiuramlar) hızlandırıcılarla ve ultra hızlandırıcılarla birlikte kullanılırlar [5,14].

Aldehitaminler: Aldehit ve aminlerin veya bunların türevlerinin kondenzasyonu ile üretilirler. Hızlandırıcı etkileri esas olarak aldehit tipine ve bunların hazırlanmasında kullanılan reaksiyon karışımındaki aldehit ve aminin mol oranına bağlıdır. Aldehidaminler genellikle tek başlarına değil, tiyazoller ve sülfenamidler ile birlikte ikincil hızlandırıcı olarak kullanılırlar.

Ksantantlar: Ultra hızlı hızlandırıcılar grubundadırlar. Bunlar çoğunlukla lateks sistemlerinin (örneğin köpük-kauçuk üretimi sırasında) vulkanizasyonunda kullanılır. Bazıları suda çözünür. Çok hızlı vulkanizasyona neden olduklarından, daha düşük vulkanizasyon sıcaklıkları için önerilmektedirler. Kullanım sıcaklıkları tercihen 80 ila 110 °C arasındadır [5,14].

1.3.4. Aktivatörler

Vulkanizasyon reaksiyonunda hızlandırıcıların işlevlerini tam olarak sağlamaları için kauçuk hamuruna ilave ettiğimiz maddelere aktivatör denilir. Çoğunlukla metal oksitler, yağlı asitleri ve bunların tuzları, bazı aminler veya bunların türevleri aktivatör olarak kullanılır. Genel olarak vulkanizasyon ortamının pH'ını arttıran maddelerdir. Kükürt vulkanizasyonunda en yaygın kullanılan aktivatör çinko oksittir (ZnO). Pratikte her zaman stearik asit ile birlikte kullanılır. Stearik asitin katılma nedeni çinko oksidin kauçukta çözünürlüğünü artırmaktır.

1.3.5. Kükürt vericiler

Kükürdün kendisinin yanı sıra, vulkanizasyon sıcaklığında ortama serbest kükürt veren bileşikler de vulkanizasyon ajanı olarak kullanılabilir. Vulkanizasyon için gerekli kükürt, kükürt vericilerin vulkanizasyon sıcaklığında bozunmasıyla elde edilir. Kükürt vericiler genellikle başlangıçta oluşan polisülfidleri monosülfidlere dönüştürür. Bu yolla ağırlıklı olarak monosülfidik yapıda çaprazbağlar elde edilir.

Kükürt vericilere iyi bir örnek olarak TMTD verilebilir. TMTD, hem bir hızlandırıcı gibi, hem de kükürt verici gibi hareket edebilir. En belirgin avantajlarından biri normal kükürt kullanıldığı durumda meydana gelebilen kükürt kusmalarının önüne geçmesidir [14]. dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), noksietilen tiokarbamil N-oksietilen sülfenamid (OTOS), kaprolaktam disülfid (CLD), morfolin disülfid (DTDM), tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) de yaygın kükürt vericiler arasında

sayılabilir. En yüksek çaprazbağ yoğunluğunu DTDM verir. En yüksek ısı ve geri dönme (reversiyon) kararlılığına sahip çaprazbağları ise OTOS oluşturur [9,13].

1.3.6. Yaşlanma önleyiciler

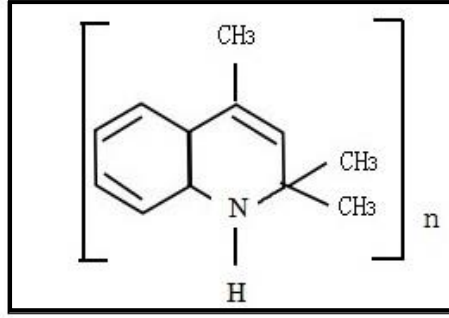
Tüm kauçuklar oksijen, ısı, güneş ışığı (UV), ozon gibi faktörlere maruz kaldığında yaşlanmaya uğrarlar. Ana zincirde çift bağ içeren kauçuklardaki doymamış gruplar kükürt ile vulkanizasyonu mümkün kılar; fakat aynı zamanda oksijen ve ozon gibi reaktif maddelere karşı hassasiyeti arttırlar. Yaşlanmaya neden olan bu faktörler son ürünün servis süresini azaltır. Bunu önlemek için kauçuk hamuru hazırlanırken karışıma antioksidant ve antiozonatlar ilave edilir.

1.3.6.1. Antioksidanlar

Çoğu elastomer oksidasyona maruz kalır ancak doymamış polimerler, doymuş polimerlerden daha kolay okside olur. Oksidasyon, iki adımlı bir mekanizma ile ilerleyen serbest radikalik bir zincir prosesidir [27].

Birincil antioksidanlar, elastomer ile reaksiyona girmeden önce radikalleri oluşturur. Bunlar genellikle çok reaktif bir hidrojene sahip sekonder aminler ve süstitüe fenoller olarak sınıflandırılabilir. Aromatik aminler, en etkili birincil antioksidanlardır; ancak hamurun rengini etkilerler. Bunların arasında, difenilaminler ve polimerik hidrokinolinler en az renk veren antioksidanlardır. p-fenilen diaminlerin (PPD'ler) ise renk verme etkisi oldukça yüksektir. Fenolik antioksidanlar genellikle amin antioksidanlarının kullanılmayacağı, siyah renkli olmayan hamurlarda tercih edilirler [28].

TMQ, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan genel amaçlı ve amin bazlı bir antioksidandır. Vulkanizasyon koşullarında çok düşük uçuculuğa sahiptir ve renk verme etkisi ortalama düzeydedir. TMQ'nün kimyasal formulu Şekil 1.12'de verilmiştir [29].



Şekil 1.12. TMQ kimyasal formülü

1.3.6.2. Antiozonantlar

Ozon yaşlanması esas olarak kauçuk zincirindeki çift bağlar üzerinden gerçekleşir. Oksidasyona göre çok daha hızlı bir yaşlanma meydana getirir ve hızlıca yüzey çatlaklarının oluşumu ile sonuçlanan bir yaşlanma mekanizması izler. Yüksek oranda doymamış kauçuklar (NR, SBR gibi) kolayca kırılır. Düşük doymamışlığa sahip kauçukların (butil veya neopren) ozon direnci göreceli olarak daha iyidir. Doymuş kauçuklar ve EPDM gibi ana zincirinde doymamışlık içermeyen kauçukların ozon direnci çok iyidir. Statik ozon direnci ve dinamik ozon direnci için gereksinimler çok farklıdır, bu nedenle antiozonant seçimi, kauçuk ürünün beklenen performansa güçlü şekilde bağlıdır. Statik koruma petrol parafinleri (vakslar) ile sağlanır. Vaks ozon saldırısına fiziksel bir engel oluşturmak için kauçuk yüzeyine geçerek (migrasyon) çalışır. Daha iyi bir ozon koruması sağlamak için parafinik vakslar ve mikrokristalin vaksların karışımları kullanılır. Bu karışımın seçimi, kauçuktaki vaksın hareketliliğinin ve çözünürlüğünün dengeleneceği ve optimum koruma için yeterli bir migrasyonun meydana geldiği koşullara bağlıdır. Parafinik vaksların oluşturduğu film uzayabilir olmadığından, deformasyon altında kırılır ve kauçuğu korumasız bırakır. Bu nedenle sadece statik koşullar altında korur [28].

1.3.7. Pişiriciler

Pişiriciler vulkanizasyonun sisteminin en önemli parçasıdır. Kauçuk hamurları için en iyi bilinen pişiriciler kükürt ve peroksittir. Ancak bunların hariçinde çapraz bağlayıcı ajanlar da mevcuttur. Kinon dioksim, fenolik reçineler, polimetilol di ve triizosiyanat üretilen çapraz bağlayıcılar ve klorlu bileşiklerle de vulkanizasyon yapılabilir.

1.3.7.1. Kükürt

Kükürt kauçuk uygulamada kullanılan doymamış kauçuklar için en eski vulkanizasyon ajanıdır. Elastomer uygulamalarında 0,25-5 phr, ebonit uygulamalarında ise 25-40 phr kullanılır. İki veya daha fazla polimer zinciri arasında çapraz bağ oluşturmak için ana zincir üzerindeki doymamışlıklar aracılığı ile reaksiyona girer ve boyutsal olarak daha kararlı, dış koşullardan daha az etkilenen ve yüksek mekanik dayanımlı bir ürün ortaya çıkarır. Etkili ve hızlı çaprazbağlanma sadece hızlandırıcıların ve aktivatörlerin varlığında meydana gelir. Bunlar eksikse, kükürtün kauçuğu çaprazbağlaması çok yavaş meydana gelir. Kükürt ile birlikte kullanılan hızlandırıcıların türü ve miktarı, kükürt oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi vulkanizatın tüm özellikleri üzerinde etkilidir [14].

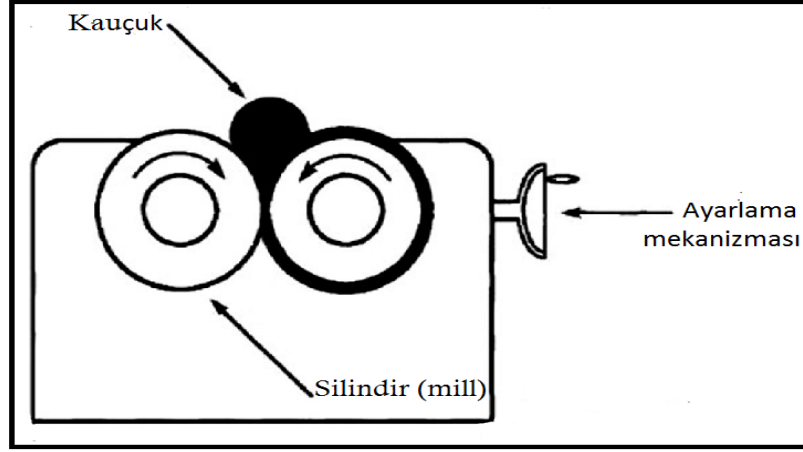
1.3.7.2. Peroksit

Genellikle doymuş kauçukların vulkanizasyonu için organik peroksitler kullanılır. Peroksitle çaprazbağlamada oluşturulan C-C bağlarının enerjisi, kükürt vulkanizasyonunda oluşan C-S ve S-S bağlarının enerjisinden daha yüksektir. Bu sebeple vulkanizatların yüksek sıcaklıklara dayanımı daha iyidir. Ayrıca C-C bağlarının kükürt vulkanizasyonunda oluşan bağlara kıyasla kısa olması nedeniyle peroksitle çaprazbağlanan vulkanizatların kalıcı deformasyon özellikleri daha iyi olur. En yaygın peroksitler arasında dikümil peroksit ve di-t-butil peroksit sayılabilir. Dikümil peroksit kullanımı sırasında açığa çıkan asetofenon kokusu rahatsız edicidir [26]. Bununla birlikte, aktivatör ve hızlandırıcı sistem gerektirmemeleri nedeniyle peroksit pişirme sistemleri, kükürtlü pişirme sistemlerine göre çok daha basittir [7].

1.4. Kauçuk Karışım Harmanlarında Kullanılan Ekipmanlar

1.4.1. Açık mil

Açık mil, birbirine zıt yönde ve farklı hızlarda dönen iki silindirden oluşan sadece bir sistemdir. Şekil 1.13'ta şematik olarak verilmiştir. Silindirlerin farklı hızda olmasından ortaya çıkan kayma gerilimi sayesinde kauçuk ve katkıları ezilerek karışırlar. Dahili karıştırıcılara (banbury) göre en önemli dezavantajları karıştırma sürelerinin uzun olması, ısıtma-soğutmanın kontrolünün zor olmasıdır [10].



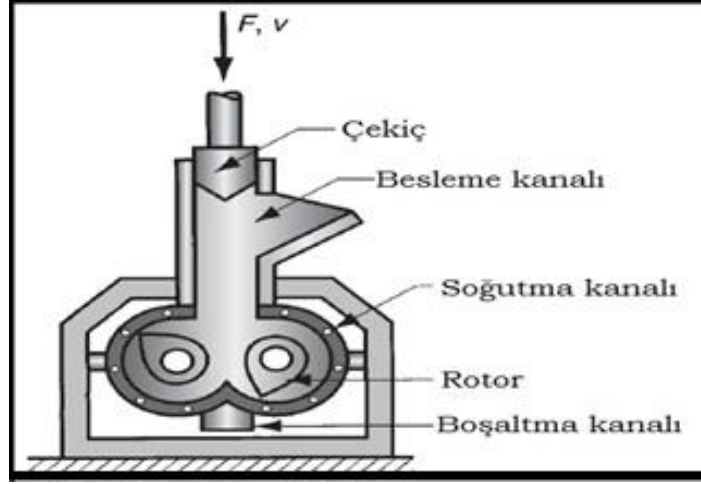
Şekil 1.13. Açık mill

1.4.2. Banbury

Kapalı karıştırıcı olarak da isimlendirilen Banbury, açık mile kıyasla daha hızlı, kontrollü ve temiz bir karıştırma sağlar. Karıştırma kapalı bir ortamda gerçekleştiği için mildeki gibi karışımlara fiziksel bir kontrol yapılamaz. Hamurun homojenliği genellikle banbury'nin çektiği akım seviyesi ölçülerek takip edilir [9,13].

Besleme ünitesi, karışım ünitesi ve motor olarak üç esas bölümden oluşur. Bu bölümler şematik olarak Şekil 1.14'te verilmiştir [14]. Besleme ünitesi ham maddelerin sisteme beslendiği bölümdür. Karışım ünitesi kapalı bir gövdeden, karıştırıcı rotordardan ve boşaltma kanalı çıkışındaki kapaktan oluşur. Karıştırma işlemi sonrasında kapak açılarak hamuru dışarı almamızı sağlar. Banburyde karışım sırasında sıcaklık kontrolü en önemli parametrelerdendir. Kontrol, karışım ünitesi cidarlarına yerleştirilen bir ceket içerisinde dolaştırılan akışkan (su veya yağ) ile sağlanır [7,30].

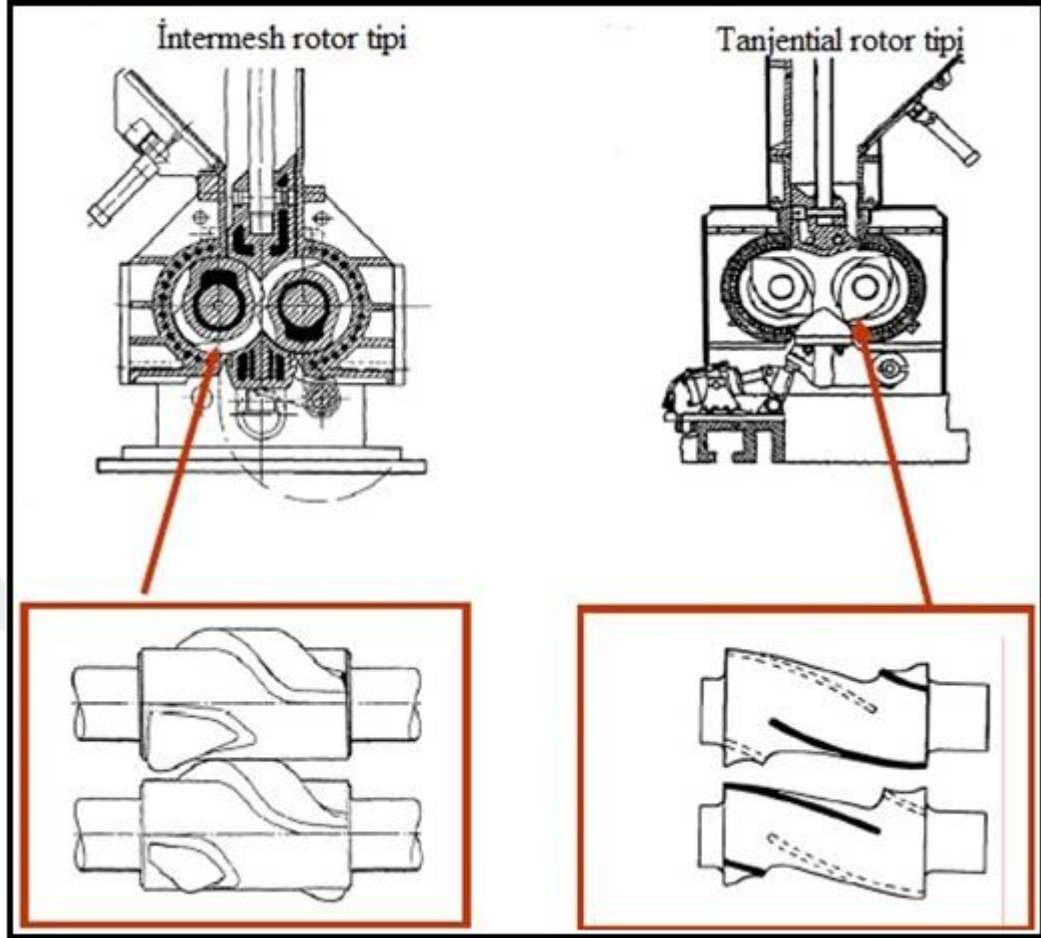
Rotorlar birbirlerine ters yönde ve farklı hızlarda sürekli bir kayma hareketi sağlayarak karıştırmayı gerçekleştirirler. Rotorlar intermesh ve tanjantsal olarak iki tipi olabilirler (Şekil 1.15) [30]. Şekil 1.16'da bir rotor örneğinin görseli verilmiştir [31].



Şekil 1.14. Banbury

Tanjantsal rotorlar: Karıştırma sadece rotor ve hazne duvarı arasında gerçekleşir. Karıştırma süresi kısadır bunun nedeni iki rotor arasındaki açıklık geniştir ve karışma hızlı gerçekleşir. Bu durum, hamurun sıcaklığının da hızlı artmasına neden olur. Sıcaklığın dikkatli bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir. Yüksek oranda dolgu içeren hamurlar gibi sürtünmenin ve dolayısıyla ısınmanın fazla olduğu hamurların bu banbury tiplerinde tek kademedeki karıştırılması doğru değildir. Karıştırma işlemi genellikle hamur pişme sıcaklık sınırına ulaşıldığında boşaltılmakta ve soğutulmaktadır. Sonra istenen kauçuk özellikleri sağlanıncaya kadar ikinci bir karıştırma işlemi ile devam edilmektedir [31].

İntermesh rotorlar: İki şaftlı bir rotor sistemi vardır. Her şaftın rotoru diğeriyle birbirine geçer ve karıştırma rotor ve hazne duvarı arasında, aynı zamanda iki rotor arasında da gerçekleşmektedir. Rotor aralığı tanjantsal rotora kıyasla daha dardır. Bu sayede rotorlar arasında daha yüksek kesme kuvveti uygulayarak kauçuk-dolgu arasındaki etkileşimi iyileştirmek mümkündür Dağılım kalitesi de daha iyi olur. Daha küçük hacimlerde yüksek kesme gerilmeleri elde edilebildiğinden uygun bir soğutma ile sıcaklık iyi kontrol edilebilir. Böylece sıcaklığa duyarlı kauçuk hamurlarının hazırlanması da mümkün olur [31].



Şekil 1.15. İntermesh ve tanjantsal rotorların şematik gösterimi



Şekil 1.16. Örnek Banbury rotorları

1.5. Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonu

1.5.1. Hamur karakterizasyonunda kullanılan yöntemler

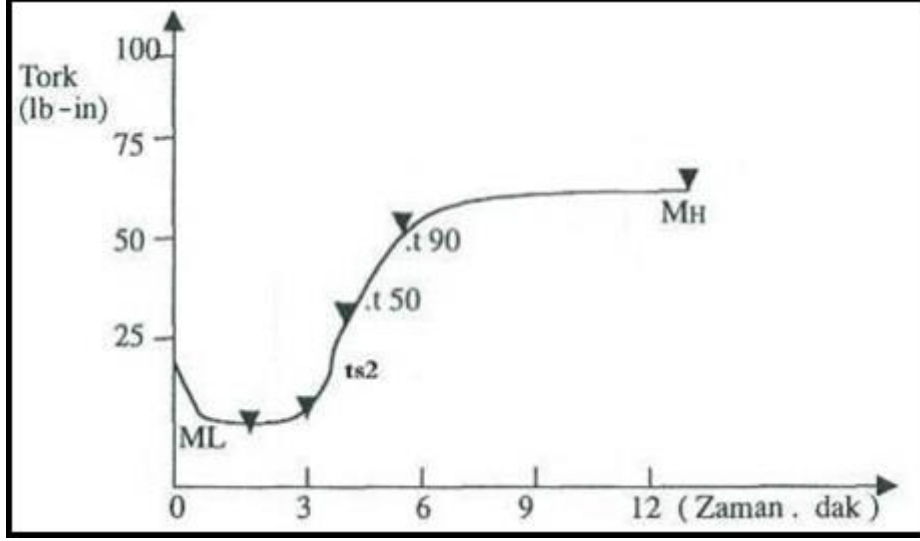
1.5.1.1. Reometre

Kauçuğun vulkanizasyon özellikleri ısı etkisindeki akış özellikleri takip edilerek reometre test sonuçlarından elde edilir. Sabit hacimli bir kalıba yerleştirilen kauçuk hamuruna ısı ve basınç etkisinde sabit frekansta, sabit genlikteki salınım deformasyonu uygulanır. Test sırasında çaprazbağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklı olarak torktaki artışın zamana karşı değişimini veren grafiğe reometre eğrisi denir.

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon karakteristiklerinin ölçülmesinde iki çeşit reometre kullanılır: salımlı disk reometresi (oscillating disc rheometer, ODR) ve hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR). Şekil 1.17’de deneysel çalışmada kullanılan reometre cihazı, Şekil 1.18’te ise tipik bir reometre eğrisi verilmiş, önemli karakteristik noktalar eğri üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Reometre cihazı



Şekil 1.18. Standart bir reometre eğrisi [5]

1.5.1.2. Kauçuk proses Analizörü (RPA)

RPA, tasarım olarak hareketli kalıp reometresine benzer; ancak çalışma koşulları klasik bir reometreye kıyasla çok daha geniştir. Şekil 1.19’da RPA cihazı ve kalıp resimleri verilmiştir [32]. Robotik motorundan dolayı çeşitli frekans ve gerinimlerde sinusoidal salınım üretebilir. Farklı dinamik koşullarda, sabit ya da değişken sıcaklıkta hem hamur, hem de vulkanizatın kayıp modül (G''), depo modülü (G'), kompleks viskozite (η^*), sönümlenme faktörü ($\tan\delta$) ve dinamik viskozite (η') gibi önemli reolojik özelliklerini ölçer [33].



Şekil 1.19. Örnek bir RPA cihazı ve kalıbı

1.5.1.3. Vulkanizasyon işlemi

Şekil 1.20’de tez çalışmamızda kullanılan Hidrolik pres gösterilmiştir. Pres 15 Mpa basınca, sabit alt çene ve hareketli üst çeneye sahiptir. Her hamur kodu için ayrı ayrı yoğunluk hesaplandıktan sonra kullanılacak kalıbın hacmi hesaplanır. Hamurun yoğunluğu ve kalıbın hacmi çarpılarak hidrolik pres kalıbına konulacak numunenin kaç gram olacağı hesaplanır.

Tez çalışmasında Alpha MDR 2000 cihazı kullanılmış ve 170°C’de yeterli süre boyunca vulkanize edilen numunelerin TechDig 2.0® paket programı vasıtasıyla MH değerine geldiği süre hesaplanarak ve bu süre kadar vulkanize edilmiştir.



Şekil 1.20. Hidrolik pres

1.5.2. Vulkanize olmuş kauçuk malzemelerin karakterizasyonu

1.5.2.1. Sertlik testi

Genel olarak IRHD (International Rubber Hardness Degree) ve Shore A tipi olmak üzere iki tür sertlik ölçme cihazı kullanılır. Şekil 1.21’de Şormetre resmi verilmiştir [34]. Cihazın numune ile temas eden bölümünde koni benzeri bir iğne vardır ve bu iğnenin numuneye batmasına karşı oluşan direnç ölçülerek sertlik belirlenir.



Şekil 1.21. Zwick marka sertlik ölçer (Shore A tipi)

1.5.2.2. Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı deformasyon ölçümü kauçuk malzemelere uygulanan testlerdendir ve test düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1.22’de verilmiştir [35]. Malzemenin uzun süreli yük altında kalma durumunda uğrayacağı şekilsel deformasyonun düzeyinin değerlendirilmesi için kullanılır. ASTM D395 standartına göre yapılan teste 6 mm et kalınlığında, 13 mm çapında vulkanize olmuş numuneler test aparatına yerleştirilerek uygun süre ve sıcaklıkta test yapılır [36]. Test sonuçları metot A (Denklem 1.2) ve metot B (Denklem 1.3) olmak üzere iki farklı formüle göre değerlendirilebilir.

$$\text{Kalıcı deformasyon (Metot A)} = \frac{t_0 - t_i}{t_0} \times 100 \quad (1.2)$$

t_0 : Numunenin ilk kalınlığı (mm)

t_i : Numunenin test sonrası kalınlığı (mm)

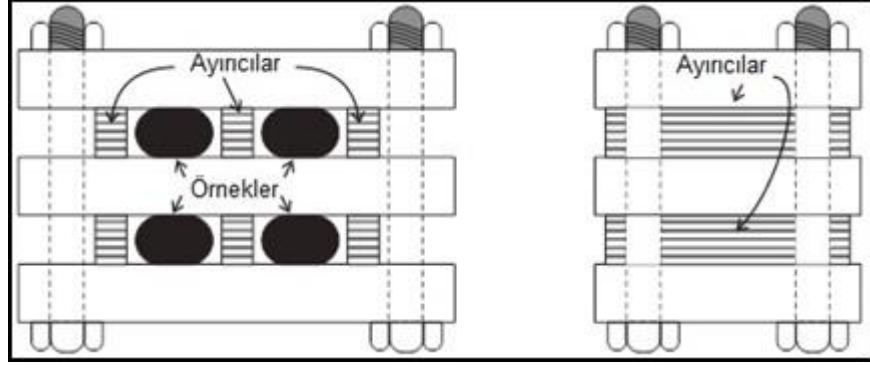
$$\text{Kalıcı deformasyon (Metot B)} = \frac{t_0 - t_i}{t_0 - t_n} \times 100 \quad (1.3)$$

t_0 : Numunenin ilk kalınlığı (mm)

t_i : Numunenin test sonrası kalınlığı (mm)

t_n : Sıkıştırılmış kalınlık (Ayrıcıların kalınlığı, mm)

Standart düzenekte tüm numuneler için t_n : 4,5 mm’dir.



Şekil 1.22. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi

1.5.2.3. Çekme testi

Çekme testi ile malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri ölçülebilmektedir. Test sonuçları, cihazın uyguladığı gerilimin, örneğin uzama miktarına karşı geçirdiği grafiği değerlendirerek okunur [37]. Numune, çekme cihazı çenelerinin arasına yerleştirilir ve sabit hızda çekilirken deformasyona karşı verdiği direnç ölçülür. Test, numune kopana kadar sürdürülebilir. Testin sonucunda numunenin hangi yüklemde ne kadar uzadığı ve koptuğu gibi verilere ulaşılır. Cihaz yardımıyla genellikle malzemelerin kopma dayanımı, gerilme modülü, kopma anındaki uzama değerleri raporlanır. Cihaz şekil 1.23'te çekme cihazının çeneleri arasına numunenin yerleşimi ve örnek bir numunenin uzaması verilmiştir [39].



Şekil 1.23. Üniversal çekme cihazı

1.5.2.4. Isıl yaşlandırma testi

Testin amacı vulkanize olmuş numunelerin ısıl dayanımını belirlemektir. Bu amaçla, belirli sıcaklıkta ve belirli sürede ısıl yaşlandırma sonrası mekanik testler tekrarlanarak başlangıca göre değişim belirlenir. Isıl yaşlandırma, genellikle hava sirkülasyonlu etüvde gerçekleştirilir. Şekil 1.24’de etüv resmi verilmiştir.



Şekil 1.24. Isıl yaşlanma testlerini yapıldığı etüv

1.5.2.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi testi (TSSR)

TSSR test cihazı (Şekil 1.25), numunenin iki kelepçe arasında yerleştirildiği bir elektrikli ısıtma odasından ve cihaza takılı bir bilgisayardan oluşur.

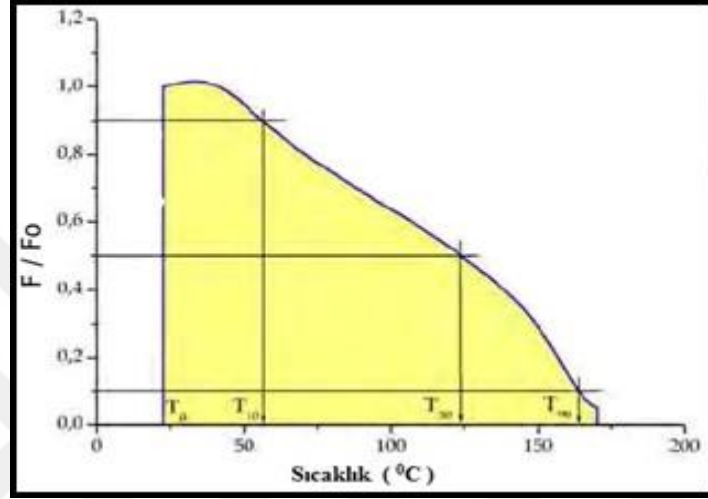


Şekil 1.25. TSSR cihazı [38]

Cihazdan alınan kuvvet - sıcaklık grafiğinden T10, T50, T90 ve TSSR indeksi gibi karakteristik özellikler ölçülebilir. Bu değerlerin okunduğu şemtik TSSR grafiği

Şekil 1.26'da verilmiştir [38]. Tx sıcaklığı, başlangıçta 1 olan F / F₀ kuvvet oranının %x azaldığı sıcaklığa denk gelir. TSSR endeksi TI (Denklemler 1.4), malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür [38].

$$TI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} F/F_0 dT}{T_{90}-T_0} \quad (1.4)$$



Şekil 1.26. T10, T50, T90 ve TSSR index karakteristik değerleri

2. LİTERATÜR TARAMASI

Nitril kauçuk üzerine yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, çoğunluğunun mekanik ve dinamik özelliklerin geliştirilmesini hedeflediği görülmüştür. İşlenebilirliğinin iyileştirilmesi ve apolar kauçuklarla uyumunun artırılması da üzerinde çalışılan ana başlıklar arasındadır. Nitril kauçuğun mineral yağlar ile uyumunun yetersiz olması nedeniyle dolgu maddelerinin, koruyucu ve pişirici katkı maddelerinin kauçuk ana matris içerisinde dağıtılması amacıyla diğer birçok kauçukta olduğu gibi proses yağlarının kullanımı sınırlıdır. Hamur homojenliğinin istenen seviyeye ulaştırılması ve hamurun klasik hamur hazırlama sistemlerinde kolay işlenebilmesi için genellikle plastikleştirici esterler ve glikollerden faydalanılır. Bu bileşenlerin kauçuk malzemenin servis ömrü boyunca yüzeye göçmeleri nedeniyle erken eskimeye neden olmaktadır. Zamanla yüzeye göçme eğiliminde olmayan ve çevresel olumsuz etkisi olmayan plastikleştiricilerin arayışı sürmektedir.

Nitril kauçuğun mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde temel yaklaşımlar çeşitli takviye edici dolgu maddelerinin kullanılması ve uygun kauçuklar ile harmanlamadır. Bu uygulamalarda dikkat edilmesi gereken noktanın NBR ile karıştırılan bileşenler arasındaki uyumun geliştirilmesi olduğu söylenebilir.

Hwang v.d. NBR hamuruna 0-7,5 phr aralığında silikat ilavesi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir [40]. Tabakalı silikatlar grubundan Na⁺-montmorillonit (Na⁺-MMT) ilavesi ile çekme dayanımı %200'e, yırtılma direnci %60'a kadar artırılabilmiştir.

Thomas v.d. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, laboratuvar tipi ağırlıkça %0-4 oranlarında kloisit 93A katkılı NR/NBR esaslı nanokompozitleri laboratuvar tipi bir açık mil kullanarak hazırlamışlardır [41]. Organokil miktarının artmasıyla çekme dayanımlarının yanısıra nanokompozitlerin modül, yırtılma direnci, aşınma direnci ve sertlik özellikleri ve sertlik özellikleri de iyileşmiştir. Organokilin her iki kauçuk fazı içindeki homojen dağılımı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfoloji analizinde gözlenmiştir. Bu durum, mekanik özelliklerin

gelişimi ile örtüşmektedir. Ayrıca organokil ilavesi ile vulkanizatların çaprazbağ yoğunluklarının da belirgin şekilde arttığı görülmüştür.

Jovanovic v.d. NBR'ın mekanik özellikleri ve ısı dayanımını geliştirmek için EPDM ile harmanlamıştır [42]. Güçlendirici dolgu maddesi olarak 60-100 phr aralığında değişen oranlarda karbon siyahı kullanmışlardır. Çalışmada, dolgu oranının harmanların mekanik özelliklerinin yanısıra vulkanizasyon kinetiği, morfolojisi ve ısı dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Vulkanizasyon kinetiği, 160, 170 ve 180°C'de çekilen reometre eğrileri üzerinden çalışılmıştır. Dolgu oranının artması ile çaprazbağlanma düzeyinde artış olduğu, vulkanizasyon hızının ise azaldığı görülmüştür. Gerilme modülü ve sertlik değerlerinin karbon siyahı oranı ile birlikte arttığı, bu artışın aynı zamanda harman morfolojisine de bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Noriman v.d. geri dönüştürülmüş NBR'nin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde SBR ile harmanlama yoluna gitmiştir [43]. Farklı polaritelerde olan NBR ile SBR'nin fazlar arası uyumunu geliştirmede epokside doğal kauçuktan (ENR) faydalanmışlardır. Bu amaçla kullanılan ENR, molce %50 epoksilenerek hazırlanan özel tip bir doğal kauçuktur ve tüm harmanlarda sabit 10 phr oranında kullanılmıştır. Değişen NBR/SBR oranlarındaki kauçuk hamurları laboratuvar tipi bir açık mil kullanılarak hazırlanmıştır. Fazlar arası uyum, reolojik ve mekanik özelliklerin ölçülmesi, FTIR ile yapısal karakterizasyon, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile ısı analiz ve SEM kullanılarak gerçekleştirilen morfolojik analiz aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Vulkanizasyon karakteristikleri değerlendirildiğinde, ENR-50 varlığında NBR/SBR hamurlarının daha düşük ön pişme (scorch) süresi sergilediği görülmüştür. NBR oranının artması ile hamur işlenebilirliğinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durum, NBR'ın geri kazanımı sırasında kırılan ana zincir yapısına bağlanmıştır. ENR varlığında da benzer şekilde işlenebilirlik iyileşmektedir. Bununla birlikte yüksek NBR oranlarında pişme genliğinin azaldığı, ENR'nin ise bu büyüklük üzerinde olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. ENR'nin, NBR ve SBR arasındaki uyumu geliştirmesi sayesinde harmanların tüm oranları için çekme dayanımı, gerilme modülü ve sertlik özelliklerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Choi v.d. NBR'nin ısısal özelliklerini geliştirmede HNBR kullanmışlardır [44]. Bu çalışmada ayrıca, NBR/HNBR harmanları için vulkanizasyon sistemi olarak hem peroksit, hem de kükürtlü sistemin etkinliği karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Isıl dayanımlarının yanısıra harmanların çekme dayanımı, kopma uzaması, sertlik ve aşınma dirençleri de kıyaslanmıştır. HNBR oranının artışı ile daha iyi gerilme özellikleri elde edilmiş, fakat aşınma direncinde kayıp meydana gelmiştir. Kopma anındaki uzama ve sertlik özellikleri HNBR varlığından etkilenmemiştir. Yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki kayıp HNBR ilavesi ile azaltılabilmektedir. Çalışmanın sonucu olarak HNBR ile harmanlama yoluyla NBR'ın ısısal yaşlanma dayanımını geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Affonso v.d. bir çalışmada değişen oranlarda karbon siyahı ve alüminyum hidroksit (ATH) katkısıyla NBR ve poli(vinil klorür) (PVC) harmanlarının işlenebilirlik, yanmazlık ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir [45]. Bu özellikler, silan bağlayıcı ile ön karıştırılmış ATH kullanımı ve klasik ATH kullanımı durumları için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Reometre analizlerinden, ATH'ın hamurların işlenebilirliğini iyileştirdiği ve vulkanizasyon hızını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Nihmath ve Ramesan faz transfer katalizörleri varlığında, NBR'den çıkarak klorlanmış akrilonitril butadien kauçuk (Cl-NBR) sentezlemişlerdir [46]. Klorlama %15, %22 ve %24 olmak üzere üç farklı oranda gerçekleştirilmiştir. Klorlamanın ısısal özellikler üzerindeki etkisi DSC ile çalışılmış, artan Cl oranında camsı geçiş sıcaklığının (T_g) da arttığı görülmüştür. Morfolojik özellikler SEM ve X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Klorlamanın reolojik özellikler üzerindeki etkisi, ön pişme süresi ve toplam pişme süresinde artış şeklinde olmuştur. Kopma dayanımı, gerilme modülü ve sertlik değerlerinde de belirgin bir artışa neden olmuştur.

Nitril kauçuğun işleme karakteristiklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar da doğal katkıların ve çeşitli plastikleştiricilerin kullanımı üzerinde yoğunlaşmaktadır. Kuriakose ve Varghesestiren, bütadien kauçuğunda işleme yardımcısı olarak pirinç kepeği yağı (RBO) kullanımından elde edilen olumlu sonuçlardan yola çıkarak bu yağı NBR ve CR gibi polar kauçuklar üzerinde de

denemişlerdir [47]. Çalışmalarında pirinç kepeğini iki farklı etkisi açısından değerlendirmişlerdir. Birinci kısımda referans bir NBR hamurunda proses yağı olarak, ikinci kısımda ise antioksidan ve hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Antioksidan ve hızlandırıcı olarak kullanıldığı durumda hamurda proses yardımcısı olarak dioktil ftalat (DOP) kullanılmıştır. Aynı değerlendirme CR için de yapılmıştır. CR hamurlarında proses yardımcısı olarak DOP yerine aromatik yağ kullanılmıştır. RBO kullanıldığında her iki kauçuk tipinde de vulkanizasyon hızlanmıştır. Vulkanizasyon sonrasında ölçülen fiziksel, mekanik ve yaşlanma dayanımı özelliklerinin tamamı, pirinç kepeği yağı varlığında daha iyidir.

Botros ve Tawfic, NBR'ın işlenmesinde proses yardımcısı olarak 2-5 phr düzeyinde keten tohumu yağını değerlendirmişlerdir [48]. Referans olarak 6 phr DOP ile hazırlanan NBR hamuru alınmıştır. Keten tohumu yağı ile daha düşük hamur viskozitesi elde edilmiştir. Vulkanizatların mekanik özellikleri DOP kullanımına kıyasla belirgin şekilde iyileşmiştir. Keten tohumu yağı, toplam sarfiyat göz önüne alındığında maliyet açısından da avantajlı bulunmuştur.

Nakazono ve Matsumoto, proses kolaylaştırıcı olarak sıvı kauçukları SBR esaslı hamurlarda kullanmışlardır [1]. Referans alınan hamur aromatik yağ ile hazırlanmış, stiren bütadien esaslı (LSBR-8) ve bütadien esaslı (LBR-8 ve LBR-26) sıvı kauçuklarla hazırlanan alternatif hamurlarla çok yönlü kıyaslanmıştır. Değerlendirme reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri açısından yapılmıştır. Sıvı bütadien kauçuk kullanımıyla vulkanizatın dinamik özelliklerinin iyileştiği, sönümlenme oranı ($\tan\delta$) değerindeki düşüş ile ortaya konmuştur. Tüm sıvı kauçuklarda sertlik, uzama ve gerilme modülü değerlerinin de sabit kaldığı görülmüştür. Sıvı kauçukların en önemli katkısı yaşlanma sonraki mekanik özelliklerin sabit kalması olarak raporlanmıştır.

Ren v.d. 2011'de yaptıkları bir çalışmada sıvı izopren kauçuğun (LIR-403) SBR vulkanizatlarının dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir [2]. 3 phr LIR kullanıldığında -30°C ile 0°C sıcaklık aralığında %7 daha yüksek, 60°C ile 80°C aralığında ise %24,9 daha düşük $\tan\delta$ elde edilebilmiştir. Bu bulgulardan hareketle, LIR ilavesiyle hazırlanan SBR hamurları kullanılarak, düşük yuvarlanma direnci ve yüksek ıslak tutuş sergileyen lastik sırt hamurları elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Dahlan v.d. sıvı doğal kauçuk (LNR) varlığında, doğal kauçuk ile düşük yoğunluklu polietilenin (NR/LLDPE) 60/40 oranındaki harmanlarını hazırlamış, iki matris arasındaki uyumu DSC, DMA ve SEM ile incelemiştir [3]. LNR'nin iki polimerik matris arasında uyumlaştırıcı olarak çalıştığı görülmüştür. Artan LNR oranlarında harmanın erime sıcaklığının yükseldiği görülmüştür.

He ve Yuan, silika dolgulu doğal kauçuk hamurlarında plastikleştirici olarak sıvı doğal kauçuk (LNR) etkinliğini incelemiştir [4]. LNR varlığında dolgu dağılımı, Payne etkisi, pişme karakteristikleri, mekanik özellikleri ve arayüzey etkileşimleri araştırılmıştır. LNR kullanım durumunda hamurun optimum pişme süresinin 16,1 dakikadan 8,9 dakikaya kadar düştüğü ve Payne etkisinin azaldığı görülmüştür. 5 phr LNR ilavesiyle, vulkanizatların mekanik özelliklerinde kaydadeğer gelişme gözlenmiştir. Bu durum, silika ve doğal kauçuğun etkileşiminin gelişmesine bağlanmıştır. Vulkanizatların kayıp faktörü ($\tan\delta$), 60°C'de daha düşük, 0°C'de daha yüksek ölçülmüştür. Bu bulgular sırasıyla vulkanizatlarda düşük dönme direnci ve yüksek ıslak tutuşu işaret etmektedir. 5 phr LNR yüklemesi ile vulkanizatların gerilme ve yırtılma dirençlerindeki artış sırasıyla %37,9 ve %18,9 olarak ölçülmüştür.

Nakazono ve Ozaki stiren-butadien kopolimer (LPSB), polibütadien (LPB), poliizopren (LPI) ve hidrojenlenmiş poliizopren (LHPI) olmak üzere dört farklı sıvı kauçuk kullanarak SBR esaslı hamurlar hazırlamış, vulkanizasyon öncesi ve sonrası özelliklerini değerlendirmişlerdir [5]. Karakterizasyon için DMA ve SEM analizlerini kullanmışlardır. Sıvı polimerlerin, SBR hamurlarında plastikleştirici olarak kullanılabilirliğini, bununla birlikte vulkanizat özelliklerinin belirgin şekilde geliştirilebildiğini göstermişlerdir. LPR ve LHPI kullanıldığında vulkanizatta faz ayrımı gözlenirken, LPSB ve LPB tipi sıvı kauçuklar SBR ile homojen yapılar vermiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme ismi	Firma/Ticari Kodu
NBR	Elkim Kauçuk/Krynac 3330
Karbon Karası	Arı Tekn/N550
Aromatik yağ	Petroyağ/Octopus A200
Çinko Oksit	RubberChem
Stearik asit	RubberChem
Ozon Wax	RubberChem
TMQ	RubberChem
TMTD	RubberChem
MBTS	RubberChem
Kükürt	RubberChem
LIR	Kuraray/LIR-50 ve LIR-290
LBR	Kuraray/LBR-305
L-SBR	Kuraray/LSBR-820
IRM 902 standart test yağı	Petroyağ/Octopus 902

Tablo 3.2. Sıvı kauçukların özellikleri

	Camsı geçiş sıcaklığı (T _g , °C)	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal yapı
LIR - 50	- 63	54.000	$\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
LBR - 305	- 95	26.000	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
LIR - 290	- 59	31.000	$\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
LSBR - 820	- 14	8.500	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_l \left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$

3.2. Yöntem

3.2.1 Kauçuk hamuru hazırlama

Hamurun hazırlanması Met-Gür marka laboratuvar tipi 2 litre hacimli, 0,7 doldurma oranı ve 4 adet bıçağa sahip banbury ile açık mil senkronize kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak NBR kauçuğu uygun viskoziteye gelene kadar 2 dakika boyunca 25 rpm'de karıştırılmıştır. İkinci adımda dolgu ve proses yağı birlikte ilave edilerek 1 dakika boyunca 30 rpm'de karıştırılmıştır. Devamında aktivatörler ve antioksidantlar eklenerek her biri için 30 saniye boyunca karıştırma yapılmıştır. Son olarak pişirici ve hızlandırıcılar ilave edilerek 1 dakika boyunca 30 rpm'de karıştırılmış ve hamur boşaltılmıştır. Hazırlanan hamurlar açık milden geçirilerek levha haline getirilmiştir. Hazırlanan hamurların bileşimleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Hamur bileşimleri

Hamur kodu	REF	N1	N2	N3	N4	NA1	NA2	NA3	NA4
Hamura katılma oranları (phr)									
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Karbon karası	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Aromatik yağ	20					10	10	10	10
LIR 50		20				10			
LBR 305			20				10		
LIR 290				20				10	
LSBR 820					20				10
Çinko oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Ozon vaks	2	2	2	2	2	2	2	2	2
MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kükürt	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Hazırlanan 9 hamurdan ilki proses kolaylaştırıcı olarak sadece aromatik yağ kullanılan referans NBR hamurudur. N kodlu hamurlarda aromatik yağ yerine, aynı miktarda ve 4 farklı tip sıvı kauçuk kullanılmıştır. NA kodlu hamurlarda ise aromatik yağ ve sıvı kauçuk, toplam proses kolaylaştırıcı miktarı sabit (20 phr) kalacak şekilde yarı yarıya kullanılmıştır.

3.2.2. Vulkanizasyon öncesi testler

Karışımların reolojik özelliklerini belirlemesi amacıyla Alpha-Pioneer hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılmıştır. Hamurların 170°C'de reometre eğrileri elde edilmiş, ML, MH, ts2, t90 değerleri ölçülmüştür. Pişme genliği (cure extent, CE) ve pişme hız indisi (cure rate index, CRI) değerleri sırasıyla Denklem 3.1 ve 3.2 uyarınca hesaplanmıştır. Ölçümler ilgili hamurun birbirine uzak 3 farklı noktasından alınan örnekler üzerinden yapılmış, özellikler bu 3 testin ortalaması olarak raporlanmıştır. ISO 1183-1 standardına uygun olarak yapılmıştır.

$$CE= MH- ML \quad (3.1)$$

$$CRI = \frac{100}{t90-ts2} \quad (3.2)$$

RPA kullanılarak gerçekleştirilen testler 4 başlıkta değerlendirilmiştir. Birincisi işlebilirliğin değerlendirilmesi için hamur üzerinden gerçekleştirilen frekans taraması testidir. Test, 100°C ve 7 deformasyonda 0,1-33 Hz aralığında gerçekleştirilmiş, frekansa karşı $\tan\delta$ değerlerinin değişimi takip edilmiştir. İkinci ölçüm, vulkanizatların elastik karakterinin değerlendirildiği ve vulkanize olmuş örnekler üzerinde gerçekleştirilen frekans taraması testidir. Test koşulları, hamur üzerinden yapılan frekans taraması test koşulları ile aynıdır. Üçüncü ölçüm, dolgu-polimer etkileşiminin değerlendirildiği Payne testidir. Test, sabit 60°C ve 1Hz frekansta 1-240 aralığında gerinim (strain) taraması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Deformasyon düzeyi ile değişen depo modülü (G') değeri takip edilmiştir. Son test ise kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin ayrı ayrı ölçülebildiği Pawlowski testidir [54].

Pawlowski testinde önce hamur depo modülü 100°C sıcaklık, 5 Hz frekans ve %3,5 gerinimde ölçülür. Hamur, seçilen vulkanizasyon sıcaklığında ve daha önce belirlenen optimum pişme süresi göz önünde bulundurularak vulkanize edilir. Kalıp soğutulur vulkanizatın depo modülü de yine 100°C sıcaklık, %3,5 gerinim ve bu kez 0,5 Hz frekansta ölçülür. Depo modülü değerlerini kullanarak (Denklem 3.3) çaprazbağ yoğunluğu (CLD) hesaplanabilir. Vulkanizat üzerinden ölçülen modül değeri ile hesaplanan CLD toplam (görünür) çaprazbağ yoğunluğunu, hamur üzerinden ölçülen modül değeri kullanılarak hesaplanan CLD ise zincir dolanmaları ve polimer-dolgu etkileşiminden kaynaklanan fiziksel çaprazbağ yoğunluğunu verir. Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ise bu iki değer arasındaki farktır ve Eşitlik 3.4 ile ifade edilir.

$$V_e (CLD) = \frac{G'}{2RT} \quad (3.3)$$

$$CLD_{chem} = CLD_{tot} - CLD_{phy} \quad (3.4)$$

3.2.3. Vulkanizasyon sonrası testler

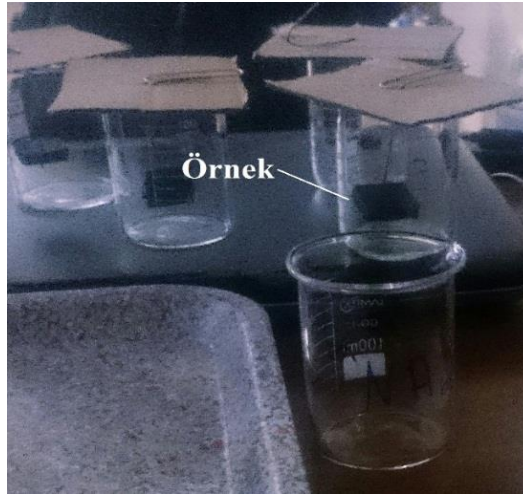
Hamurlar test standartlarına uygun 6 mm ve 2 mm kalınlıklarda, hidrolik preste 170°C’de ve 150 bar basınç altında, reometre eğrilerinden elde edilen optimum pişme süreleri boyunca vulkanize edilerek test plakaları hazırlanmıştır. Bu plakalardan, standart kesme bıçakları yardımıyla tüm testler için uygun geometride test numuneleri kesilmiştir.

Yağda şişme testi, Şekil 3.1’te gösterildiği şekilde 2 cm boyutu ve kare şeklinde kesilmiş ve yağ ile tüm yüzeyleri temas edecek şekilde asılı olarak test kabına yerleştirilen örnek standart yağda, 70°C’de 3 gün bekletilerek gerçekleştirilir.. Test için ASTM IRM 902 yağı kullanılmış yağda şişme yüzdesi, şişme öncesi ve sonrası örnek ağırlıkları kullanılarak Denklem 3.5 uyarınca hesaplanmıştır.

$$\% = \frac{\text{ilk-son}}{\text{ilk}} \times 100 \quad (3.5)$$

İlk = yaşlanmadan önceki ağırlığı (g)

Son = yaşlandıktan sonraki ağırlığı (g)

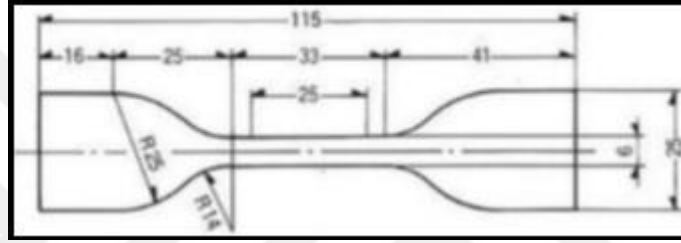


Şekil 3.1. Yağda şişme testi için oluşturulan düzenek

Sertlik ölçümü, 6 mm kalınlığındaki vulkanize örnek üzerinden, ASTM D2244 uyarınca Shore A türünden ölçülmüştür. 3 örnek için, tüm örneklerin 3 farklı noktasından alınan ölçümlerin ortalaması, ilgili karışımın sertlik değeri olarak raporlanmıştır.

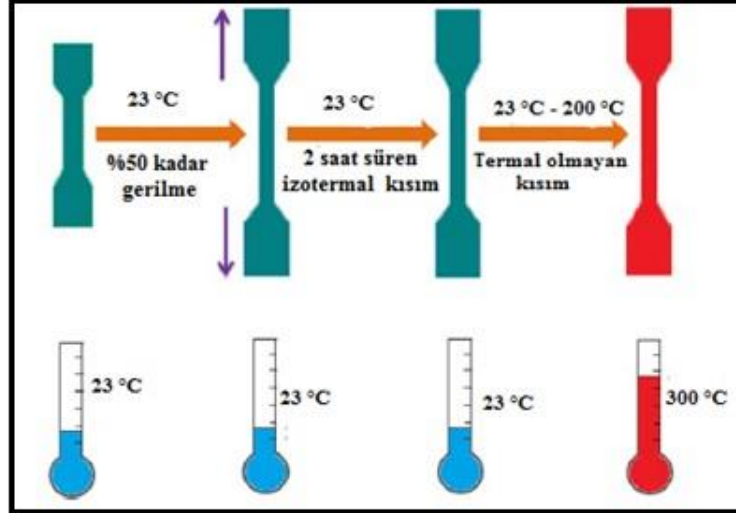
Vulkanize olmuş 6 mm kalınlığındaki silindirik örneklerin kalıcı deformasyonu ASTM D395 uyarınca, %25 sıkıştırma oranında ölçülmüştür.

2 mm kalınlığında hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri Zwick marka universal test cihazı ile oda sıcaklığında ve ASTM D412 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında S1 tipi numune (Şekil 3.2) kullanılmış ve bu numunenin kalınlıklar komparatör ile ölçülmüştür. Paket program yardımıyla vulkanizatların kopma dayanımı, kopma uzaması ve çeşitli uzamalardaki gerilme modülü özellikleri hesaplanmıştır. Çekme testi, her karışım için 5 kez tekrarlanmış ve ortalama özellikler raporlanmıştır.



Şekil 3.2. S1 tipli numune

Örneklerin gerilim-gevşemesi davranışları, Brabender marka sıcaklık taramalı gerilim-gevşemesi (TSSR) cihazı ile belirlenmiştir. Cihaz haznesine numune yerleştirilmiş ve %50 deformasyon uygulanmıştır. Oda sıcaklığında 2 saat kadar boyunca bekletilmiş ve kuvvetin başlangıç kuvvete oranı takip edilmiştir. Bu bölüm izotermal gerilim gevşemesi olarak kaydedilmiştir. Hemen sonrasında sıcaklık 2°C/dk hızla 200°C'ye artırılmış ve bu test adımıdaki oransal kuvvetin değişimi verisi izotermal olmayan gerilim-gevşemesi grafiklerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Test prosedürü şematik olarak Şekil 3.3'da verilmiştir.



Şekil 3.3. TSSR test prosedürünün şematik gösterimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

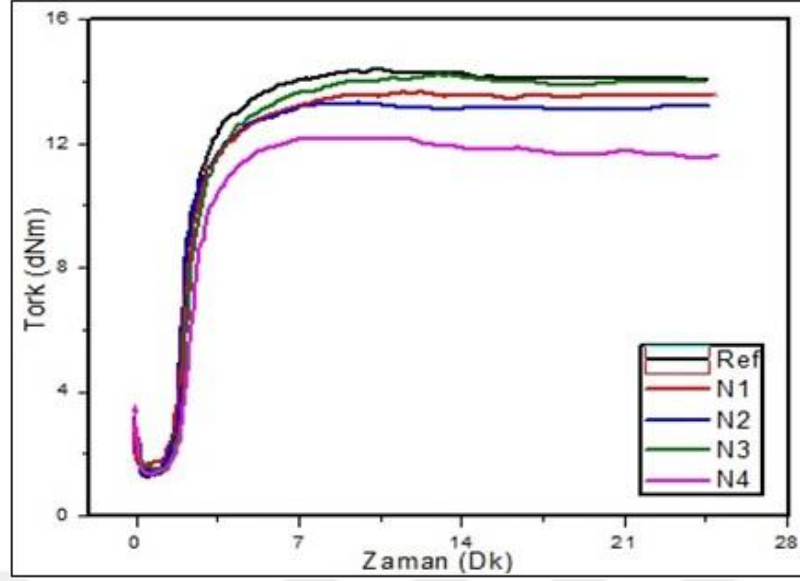
Bu çalışmada, NBR esaslı kauçuk hamurlarında geleneksel proses yağları ve plastikleştiricilere alternatif olarak sıvı kauçukların plastikleştirici etkinliği değerlendirilmiş, farklı moleküler yapıda sıvı kauçukların bu hamurlardan elde edilecek malzeme özelliklerindeki etkileri çok yönlü olarak incelenmiştir. Homopolimer izopren kauçuk (LIR-50), kısmen hidrojenlenmiş izopren kauçuk (LIR-290), bütadien kauçuk (LBR-305) ve stiren-bütadien kauçuk (LSBR-820) olmak üzere dört farklı sıvı kauçuk kullanılmıştır. Tüm sıvı kauçuk tipleri hem referans reçetedeki aromatik yağ ile birebir oranda yer değiştirilerek, hem de reçetedeki toplam proses kolaylaştırıcı miktarı sabit kalmak üzere aromatik yağ ile birlikte ve eşit oranda kullanılmıştır. Bu yolla, aromatik yağa alternatif olarak sıvı kauçuk etkinliği ve iki türün sinerjik etkileşimi aynı anda değerlendirilmeye çalışılmıştır. Hamurların reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik ve yaşlanma özellikleri araştırılmıştır.

4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

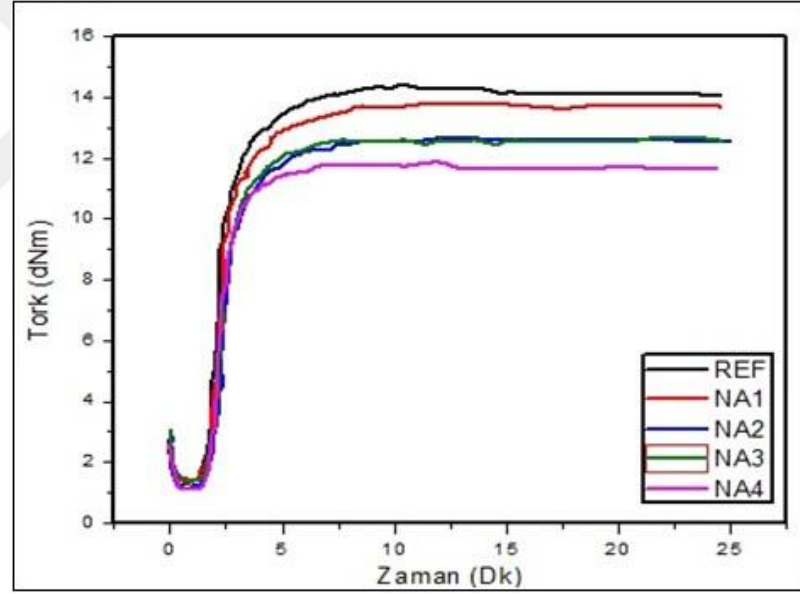
Hamurların 170°C’de çekilen reometre eğrileri Şekil 4.1 ve 4.2’de, reometre eğrilerinden okunan ve hesaplanan önemli büyüklükler de Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Hamurların reolojik özellikleri

	REF	N1	N2	N3	N4	NA1	NA2	NA3	NA4
ML (dNm)	1,10	1,48	1,54	1,46	1,30	1,27	1,26	1,28	1,17
MH (dNm)	14,31	13,72	13,30	14,45	11,76	13,77	12,67	12,78	12,68
ts2 (dk)	1,82	1,82	1,80	1,69	1,96	1,81	1,94	1,87	1,85
t90 (dk)	4,25	4,54	4,07	4,14	3,66	4,22	4,41	4,11	3,76
Pişme genliği (dNm)	13,21	12,24	11,76	12,99	10,46	12,50	11,41	11,50	11,51
Pişme hız İndisi (CRI, dk⁻¹)	41,15	36,76	44,05	40,82	58,82	41,49	40,49	44,64	52,36



Şekil 4.1. Sıvı kauçukların tek başına kullanıldığı hamurların reometre eğrileri



Şekil 4.2. Sıvı kauçukların aromatic yağ ile birlikte kullanıldığı hamurların reometre eğrileri

Minimum tork değerleri incelendiğinde, sıvı kauçukların tümünün tek başına kullanılması durumunda, aromatic yağ içeren referans hamuruna kıyasla viskozite artışına neden olduğu, bu artışın sıvı kauçuk molekül ağırlığı ile orantılı düzeyde gerçekleştiği görülmektedir. Aromatic yağ ile birlikte sıvı kauçuk kullanımı durumunda da viskozite artışı fraksiyonel düzeydedir. En düşük artış, 8.500 molekül ağırlığındaki LSBR kullanımı durumunda (4 kodlu hamurlar) gözlenmiştir.

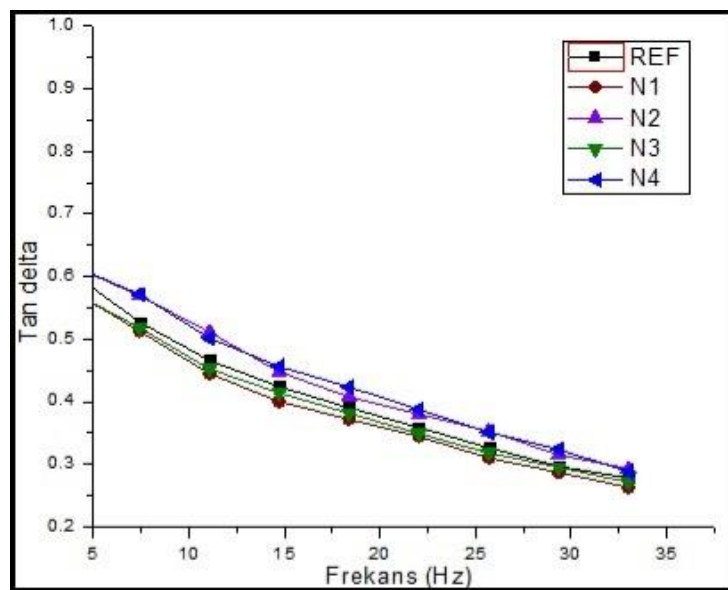
Pişme genliği değerlerinde, sıvı kauçuk ilavesiyle beklenen artış gözlenmemiştir. Bununla birlikte en yüksek pişme düzeyi bütadien esaslı sıvı kauçuk kullanımı durumunda elde edilmiştir. Bu durum, bütadien kauçuk ile NBR'nin kimyasal uyumuna bağlanmıştır. Reolojik özelliklerde dikkat çeken bir başka nokta ise stiren-bütadien esaslı sıvı kauçuk kullanımında pişmenin %30-40 düzeyinde hızlanmasıdır. Kullanılan hızlandırıcı sistemin SBR içinde kolay çözünen türlerden seçilmiş olmasının bu duruma neden olabileceği düşünülmektedir.

4.2. RPA ile Gerçekleştirilen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

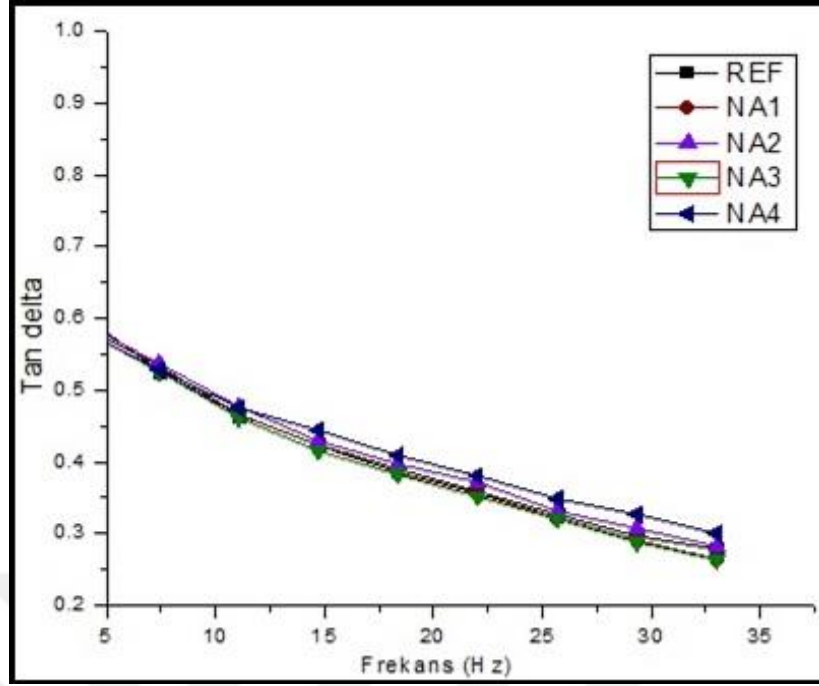
4.2.1. Frekans taraması testi

Hamur üzerinden ölçülen kayıp faktörü, hamurun viskoz kısmı ile orantılıdır ve yüksek $\tan \delta$ değeri kolay işlenebilirliği ifade etmektedir. Şekil 4.1'de görüleceği üzere, sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanılması durumunda bütadien yapılı sıvı kauçuk tiplerinin işlenebilirlik üzerinde bir miktar olumlu etkisi söz konusudur. Bu durum, özellikle işleme koşullarını statik testlere kıyasla daha doğru simüle eden ortalama frekans koşullarında belirgindir. Aromatik yağ ile birlikte kullanım durumunda ise hamurlar arasında ölçülebilir bir fark gözlenmemiştir.

Şekil 4.3 ve 4.4'te hamur üzerinden gerçekleştirilen 0,1-33 Hz aralığındaki frekans taraması testi sonuçları görülmektedir.

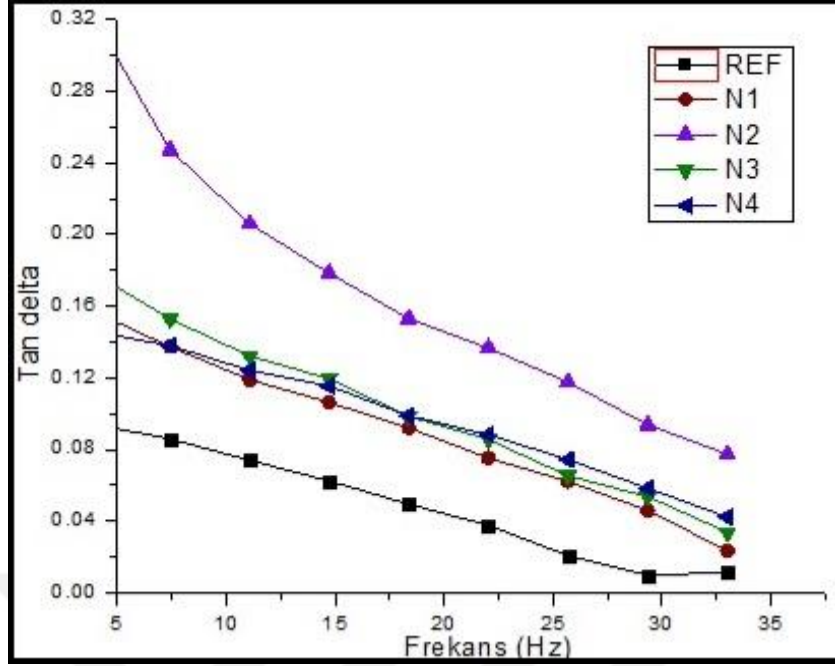


Şekil 4.3. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı hamurlar için frekans-tan δ ilişkisi

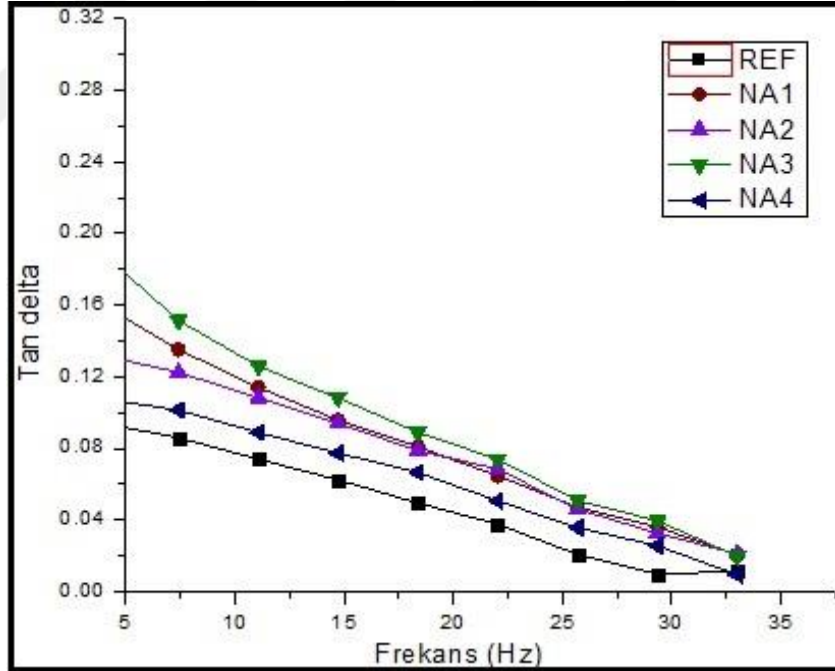


Şekil 4.4. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı hamurlar için frekans-tan δ ilişkisi

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da vulkanize olmuş hamurlara ait frekans taraması test sonuçları verilmiştir. Vulkanizat üzerinden ölçülen tan δ değerleri, malzemenin elastik özellikleri ile ters orantılıdır. Hem tek başına, hem de aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı durumda sıvı kauçukların tamamında daha yüksek tan δ değerleri, yani daha zayıf elastikiyet gözlenmiştir. En yüksek tan δ değerleri, düşük doymamışlık nedeni ile sıvı kauçuklar arasında çaprazbağlanmaya en az yatkın olan hidrojenlenmiş izopren kauçuğun tek başına kullanımı durumunda (N2) elde edilmiştir. Bu bağlamda, sıvı kauçukların beklenenin tersine NBR esaslı vulkanizatlarda, çalışılan hamur bileşimi ve hazırlama koşullarında dinamik özellikleri geliştirici yönde etki göstermediği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, sıvı kauçuk kullanımında hedeflenen çaprazbağ yoğunluğunun elde edilememesine bağlanmaktadır.



Şekil 4.5. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatlarda frekans-tan δ ilişkisi.



Şekil 4.6. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatlarda frekans-tan δ ilişkisi

4.2.2. Pawlowski, Lee ve Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

RPA'da gerçekleştirilen hamur ve vulkanizat ölçümleri sonucu hesaplanan fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

	REF	N1	N2	N3	N4	NA1	NA2	NA3	NA4
Toplam çapraz bağ yoğunluğu (mol/m³)	183,3	175	171,7	180,9	159,9	173,1	172,7	158,7	166,9
Fiziksel çapraz bağ yoğunluğu (mol/m³)	67	77,5	75,7	81,3	72,5	71,3	70,6	70,4	68,1
Kimyasal çapraz bağ yoğunluğu (mol/m³)	116,2	97,5	96	99,6	87,4	101,8	102	88,3	98,8

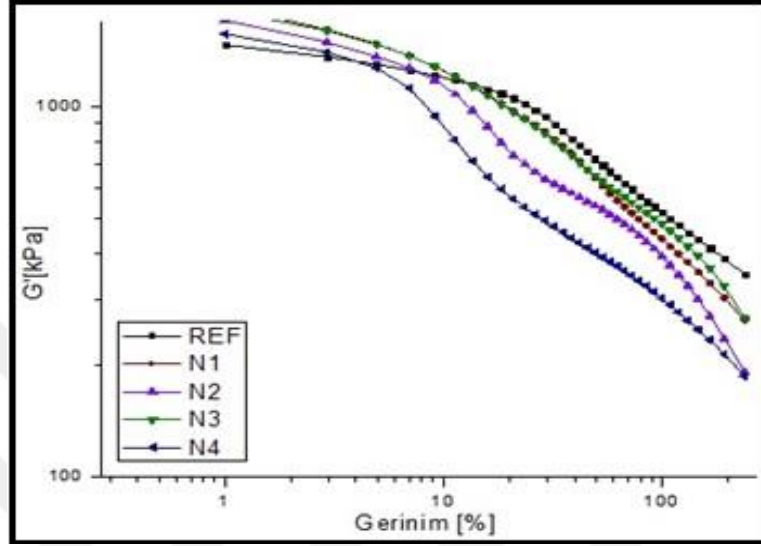
Toplam ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları değerlendirildiğinde, reolojik özellikler ile örtüşür bir şekilde, sıvı kauçuk kullanımı ile bir artış gözlenmemiştir. Bununla birlikte, tüm hamurlarda ölçülen fiziksel çaprazbağ yoğunlukları, aromatik yağ kullanılarak hazırlanan referans NBR hamurundan daha yüksektir. Bu durum, zincir dolanmaları ve polimer-dolgu etkileşiminin geliştiğini işaret etmektedir ve önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiştir.

4.2.3. Payne etkisinin değerlendirilmesi

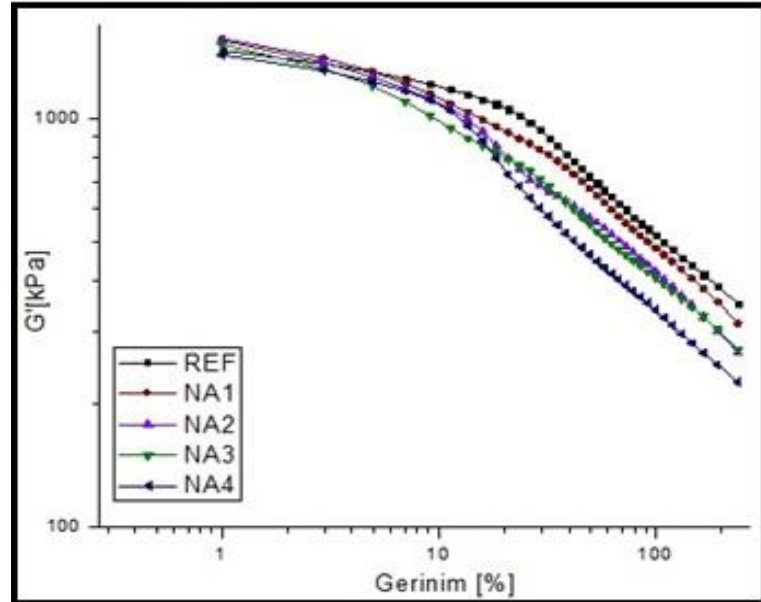
Payne testi, vulkanize olmuş kauçukta polimer-dolgu etkileşimi ve etkin dolgu dağılımını değerlendirmekte kullanılan etkin bir yöntemdir. Polimer-dolgu etkileşimi zayıfsa ve/veya dolgunun hamurda iyi dağıtılamaması sonucu aglomerat oluşumu söz konusu ise, dinamik koşullarda ölçülen depo modülünde deformasyon artışı ile daha fazla kayıp gözlenir. Bir başka deyişle, bu durumlarda yüksek ve düşük gerinimlerdeki modül değerleri arasındaki fark daha büyüktür.

Şekil 4.7'de referans ve aromatik yağ yerine sıvı kauçuk kullanılan hamur vulkanizatlarının Payne testi sonuçları verilmiştir. Burada, sıvı kauçuk ile hazırlanan vulkanizatların tamamının referanstan daha düşük Payne etkisi sergilediği görülmüştür. Bu durum, Pawlowski yaklaşımı ile hesaplanan yüksek fiziksel

çaprazbağ yoğunluğu bulgusu ile örtüşmektedir. Molekül ağırlığı en düşük ve göreceli olarak NBR'ye yakın polaritede olan sıvı stiren-bütadien kauçuk içeren vulkanizatta en düşük Payne etkisi elde edilebilmiştir. Benzer eğilim, sıvı kauçuğun aromatik yağ ile birlikte kullanımı durumunda da gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatlarda Payne etkisi



Şekil 4.8. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatlarda Payne etkisi

4.3. Yağda Yaşlanma Test Sonuçları

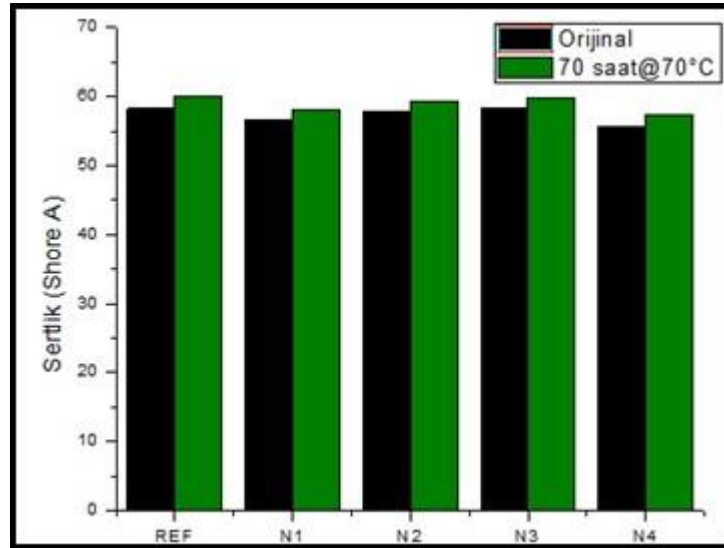
NBR esaslı malzemelerin temel kullanım alanları yağ ve yakıt dayanımının istendiği uygulamalardır. Bu nedenle yağ dayanımının herhangi bir katkı varlığında olumsuz etkilenmemesi beklenmektedir. Tablo 4.3'te hazırlanan tüm vulkanizatların yağda şişme oranları verilmiştir. Buna göre, özellikle aromatik yağ içermeyen hamurların tamamında yağ dayanımında %30-60 düzeyinde bir iyileşme gözlenmiştir. Aromatik yağ ile kısmen yer değiştirilen A kodlu vulkanizatlar için de benzer bir durum söz konusudur. Bu durum bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Tablo 4.3. Yağda şişme test sonuçları

Hamur kodu	REF	N1	N2	N3	N4	NA1	NA2	NA3	NA4
% Şişme	1,03	0,67	0,35	0,35	0,36	1,11	1,02	0,98	0,70

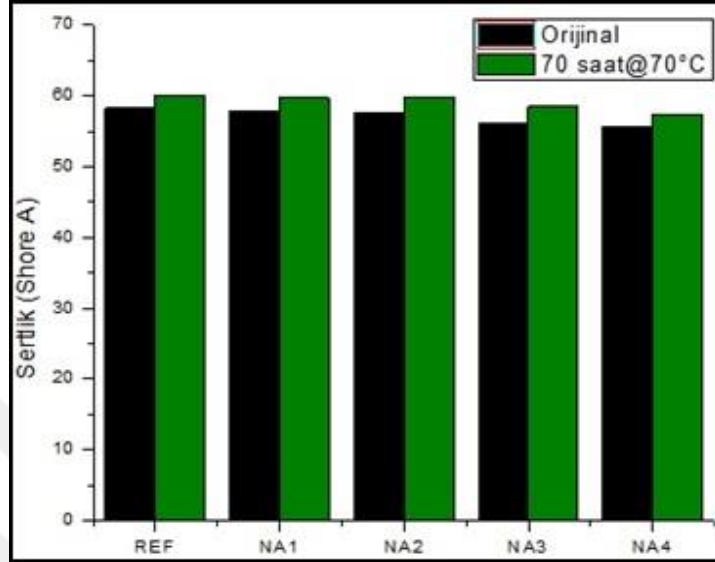
4.4. Sertlik Testi Sonuçları Değerlendirilmesi

Çalışmada formülasyonlar planlanırken sıvı kauçuk içeren hamurların aromatik yağ içerenler ile yakın sertlik değerlerine sahip olmaları hedeflenmiştir. Hazırlanan hamurların vulkanizasyon sonrası sertlik değerleri Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların sertlik değerleri

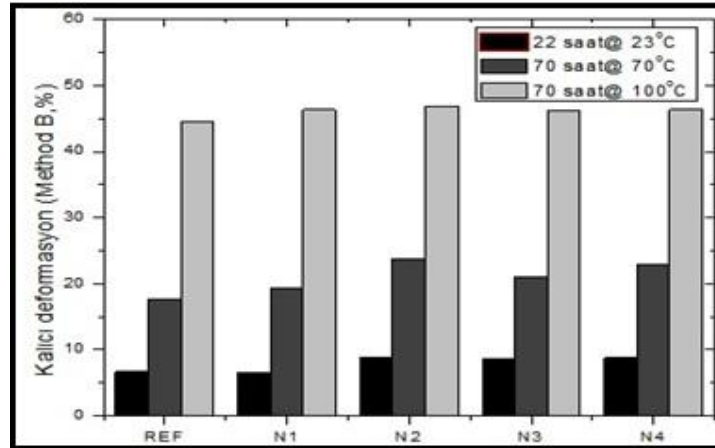
Beklendiği şekilde, hazırlanan tüm hamurların vulkanizasyon sonrası orijinal sertlik değerleri birbirine oldukça yakındır. Yaşlanma sonrası sertlik artışının da yakın seviyelerde olduğu görülmektedir.



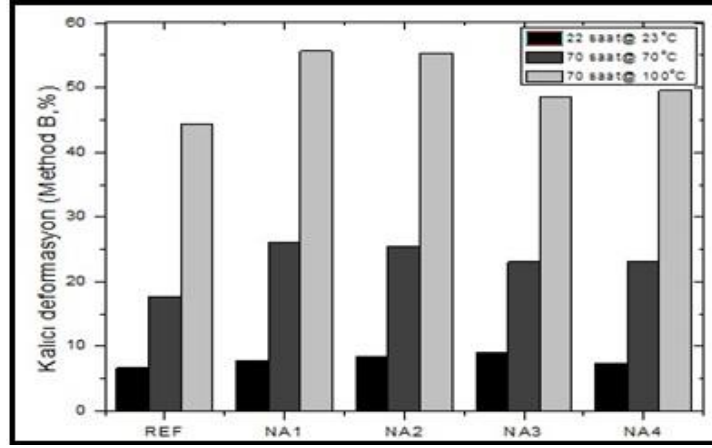
Şekil 4.10. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların sertlik değerleri

4.5. Kalıcı Deformasyon

Hazırlanan kauçuk hamurların vulkanizasyon sonrası kalıcı deformasyon testi sonuçları Şekil 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. Sıvı kauçuk kullanılarak hazırlanan hamurların oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyonları yakın seviyelerde olmasına rağmen, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testinde referans vulkanizata göre avantajlı bir davranış sergilememiştir.



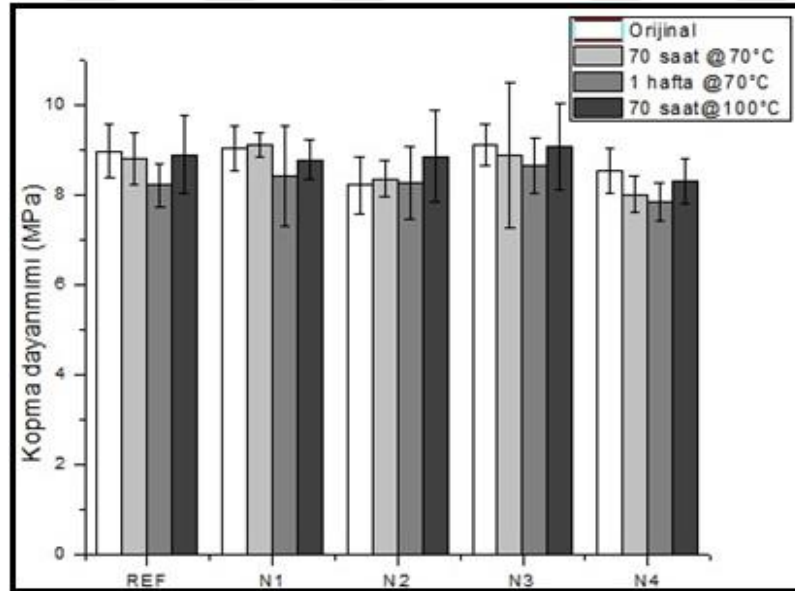
Şekil 4.11. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların kalıcı deformasyonları



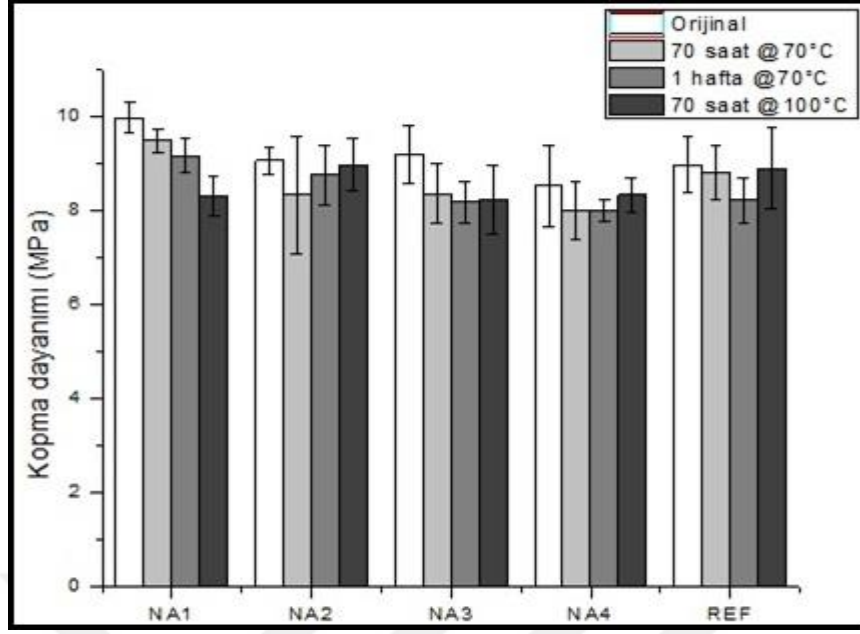
Şekil 4.12. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların kalıcı deformasyonları

4.6. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Şekil 4.13 ve 4.14'te vulkanizatların kopma dayanımı grafikleri verilmiştir. Sıvı kauçuk kullanımının orijinal kopma dayanımı değerlerinde sistematik bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, yaşlanma sonrası kopma dayanımı kaybını hafifçe azalttığı da söylenebilir.



Şekil 4.13. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların kopma dayanımı



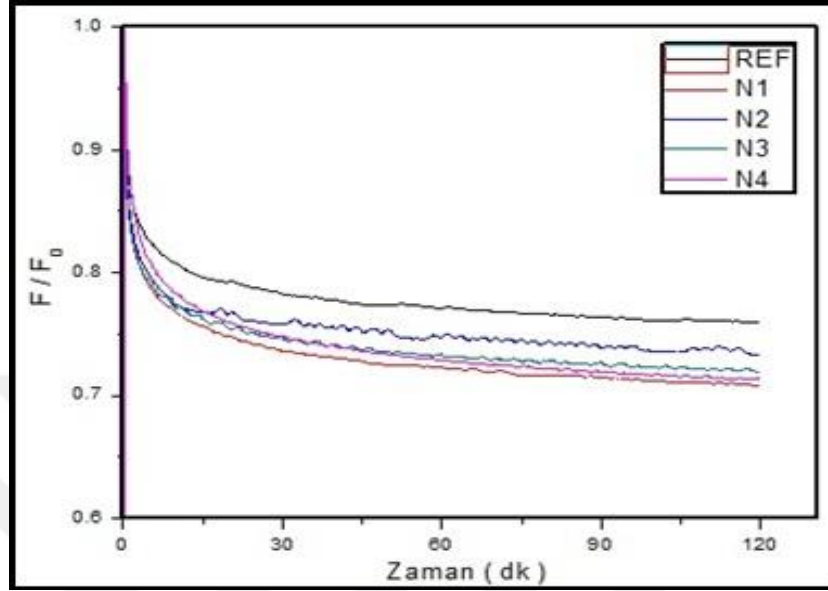
Şekil 4.14. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların kopma dayanımı

4.7. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme (TSSR) Testi sonuçları

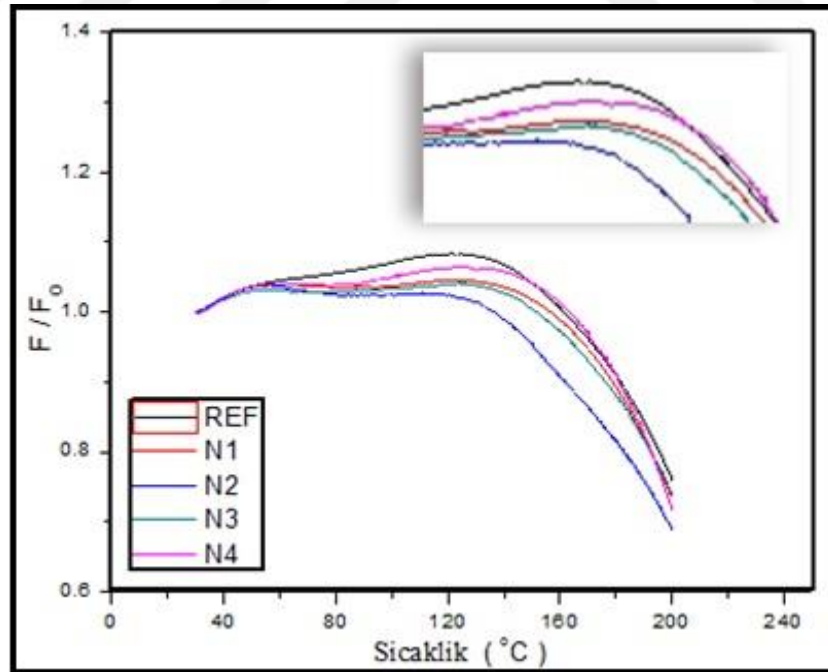
Vulkanizatların gerilim-gevşeme özellikleri izotermal ve izotermal olmayan koşullarda ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Şekil 4.15'te aromatik yağ yerine sıvı kauçuk kullanılan vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri, Şekil 4.16'da da aynı vulkanizatların izotermal olmayan TSSR grafikleri verilmiştir. İzotermal TSSR davranışları arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. İzotermal olmayan durulma süreçlerinde ise, sıvı kauçuk kullanımının nitril kauçuğun kristallenme davranışını değiştirdiğine dair bulgulara rastlanmaktadır. Deformasyon altında ısıtma sırasında artan modül, vulkanizatın ilgili sıcaklık aralığında kristallendiğini gösterir.

Şekil 4.16'da, referans vulkanizat ve LSBR katkılı vulkanizat (N4), NBR içindeki akrilonitril ve SBR içindeki stiren yapıları nedeniyle benzer şekilde kristallenme sergilemiştir. Sıvı izopren ve bütadien kauçuk içeren N1, N2 ve N3 vulkanizatlarında ise kristallenme eğiliminin büyük ölçüde zayıfladığı görülmüştür. Bu bulgu, NBR esaslı vulkanizatlarda soğuk dayanımının geliştirilmesinde sıvı kauçuk kullanımının önemli katkılar sağlayabileceğini işaret etmektedir. Nitril kauçuğun yaygın kullanım alanlarından biri olan hortum ve kablo kılıflarında soğukta esnekliğin korunması önemli gereksinimlerden biridir. Bu gereksinimin plastikleştirici olarak sıvı kauçuk kullanımı ile karşılanabilme potansiyeli önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir.

Göreceli olarak düşük çaprazbağ yoğunluğuna sahip olan, hidrojenlenmiş sıvı bütadien kauçuk içeren N2 numunesinin ısıl dayanımının diğer vulkanizatlara kıyasla zayıf olduğu, daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu görülmüştür.

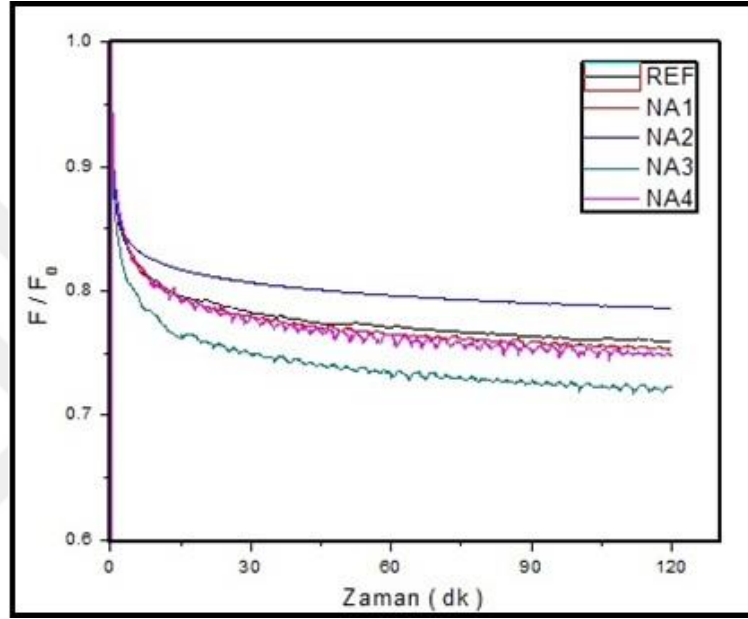


Şekil 4.15. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri

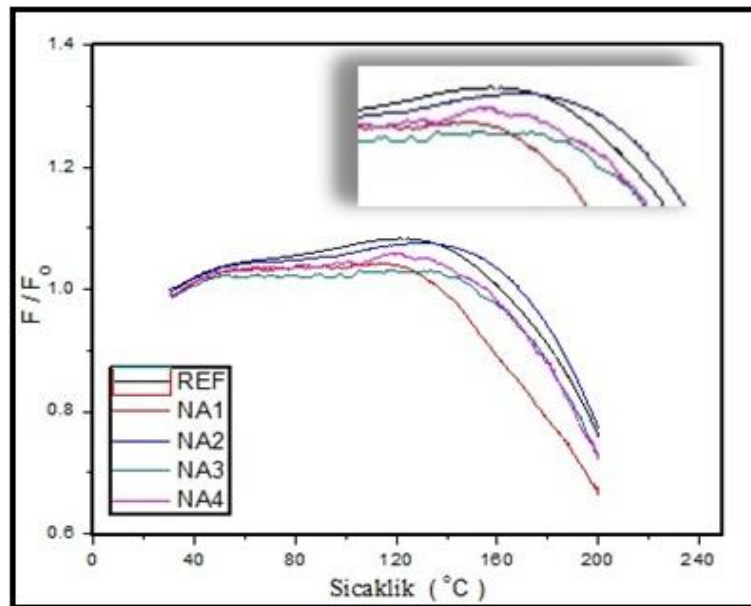


Şekil 4.16. Sıvı kauçukların aromatik yağ yerine kullanıldığı vulkanizatların izotermal olmayan TSSR grafikleri

Şekil 4.17’de sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri, Şekil 4.18’de de aynı vulkanizatların izotermal olmayan TSSR grafikleri verilmiştir. Sıvı kauçukların tek başına kullanıldığı durumdaki etkisinin, aromatik yağ ile birlikte kullanıldıkları durumda aynı düzeyde olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, daha düşük oranda kullanıldığı durumda da kristallenme eğilimini düşürme yönünde etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.17. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların izotermal TSSR grafikleri

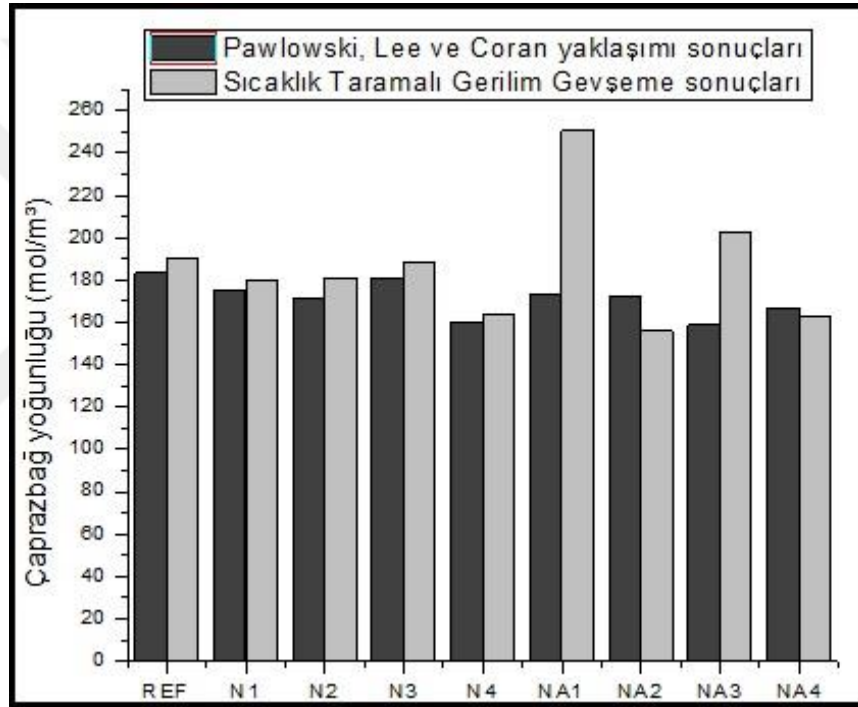


Şekil 4.18. Sıvı kauçukların aromatik yağ ile birlikte kullanıldığı vulkanizatların izotermal olmayan grafikleri

Sadece sıvı kauçuk eklediğimiz izotermal olmayan sonuçları incelersek, modül değerlerinde N4 hariç diğer sıvı kauçukların referansa kıyasla azaldığı görülmüştür. Sıvı strien-bütadien kauçuk (LSBR), referansa benzer sonuçlar vermiştir. 160 °C’de sıvı bütadien kauçuğun bozulduğu görülmektedir.

4.7.1. TSSR-metre kullanarak ölçülen çaprazbağ yoğunlukları

TSSR yöntemi ile saptanan çaprazbağ yoğunlukları Şekil 4.18’de Pawlowski, Lee ve Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları ile karşılaştırılarak görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.19. TSSR ve RPA cihazları kullanılarak bulunan çaprazbağ yoğunluklarının kıyaslanması

Şekil 4.18’de bazı hamurlarda karşılaşılan deneysel sapmalar dışında genel olarak benzer çaprazbağ yoğunluğu sonuçları verdiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, NBR esaslı kauçuk hamurlarında geleneksel proses yağları ve plastikleştiricilere alternatif olarak sıvı kauçukların plastikleştirici etkinliği değerlendirilmiş, farklı moleküler yapıda sıvı kauçukların bu hamurlardan elde edilecek malzeme özelliklerindeki etkileri çok yönlü olarak incelenmiştir. İzopren kauçuk (LIR-50), izopren kauçuk (LIR-290), bütadien kauçuk (LBR-305) ve stiren-bütadien kauçuk (LSBR-820) olmak üzere dört farklı sıvı kauçuk kullanılmıştır. Tüm sıvı kauçuk tipleri hem referans reçetedeki aromatik yağ ile birebir oranda yer değiştirilerek, hem de reçetedeki toplam proses kolaylaştırıcı miktarı sabit kalmak üzere aromatik yağ ile birlikte ve eşit oranda kullanılmıştır.

Sıvı kauçuklarla hazırlanan hamurlarda viskozite artışı nedeniyle çalışılan akrilonitril düzeyinde nitril kauçuğun işlenebilirliğin gelişmediği görülmüştür. Bununla birlikte, hamurun çığ dayanımının görsel olarak iyileştiği bulgusuyla birlikte değerlendirilerek, farklı akrilonitril oranlarında çalışıldığında viskozitenin modifiye edilmesinin mümkün olduğu düşünülmektedir.

Sıvı kauçuk kullanımı durumunda NBR esaslı vulkanizatların mekanik ve dinamik özelliklerinin önemli ölçüde etkilenmediği, bununla birlikte yağ dayanımının geliştiği söylenebilir. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizlerinin sonuçları değerlendirildiğinde, sıvı kauçukların aromatik yağ ile birebir değiştirilmesi durumunda vulkanizatların kristallenme eğiliminin belirgin şekilde azaldığı görülmüştür. Endüstriyel hortum ve kablo kılıflama hamurlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan NBR esaslı referans formülasyonunun kristallenme eğiliminin azalması, hem sıcak hem de soğuk koşullarda kullanım durumunda esneme özelliklerinin önemli ölçüde iyileşmesi ile sonuçlanacağı düşünülmektedir. Geliştirilen formülasyonların büyük ölçekte üretilmesi ve hedef ürün üzerinden ilgili performans testlerinin yapılarak bulguların değerlendirilmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Cantú Y.V., Hauge R., Norman L. Enhancement of the Chemical Resistance of Nitrile Rubber by Direct Fluorination, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**(4), 971-979.
- [2] <https://www.kuraray.us.com/products/elastomers/kuraray--liquid--rubber/> (Ziyaret tarihi: 22.08.2018).
- [3] Morawetz H., History of Rubber Research, *Rubber Chemistry and Technology*, Brooklyn, 2000, **73**(3), 405-426.
- [4] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.
- [5] Savran Ö., *Elastomer Teknolojisi 1*, 1. Basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [6] Janet L. Hamilton., *Natural rubber properties, behavior and applications*, New York, 2016.
- [7] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 2002.
- [8] Gent A. N., Materials and Compounds, *Engineering With Rubber How to Design Rubber Components*, 3 rd ed., Hanser Publications, Cincinnati, 2011.
- [9] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, New York, 1989.
- [10] Buchheim W., Baranwal K.C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2*, 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill, 2005.
- [11] Dick J., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [12] Ismail H., Pasbakhsh P., Ahmad M. N., The effect of Halloysite Nanotubes as A Novel Nanofiller on Curing Behaviour, Mechanical and Microstructural Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, **48**(2), 313-328
- [13] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Material Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.

- [14] Matador Rubber, Rubber Chemistry, *Education and culture*, 2007.
- [15] Rodgers B., *Rubber Compundings Chemistry and Applications*, 1st ed., Marcel Dekker, Newyork, 2004.
- [16] <http://materials.uobabylon.edu.iq/fileshare/articles/2018816-54--16--844.jpg> (Ziyaret Tarihi: 02.10 2018).
- [17] Jules V. H., Harry V. D., The Organic Nature of Carbon Black Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry*, 1958, **62**(1), 110-117
- [18] ASTM D 1765-06, Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, *ASTM International*, West Conshohocken, 2006.
- [19] McCaffrey E. C., Church. E. C. and Jones. F. E., Profile of Carbon Blacks in Styrene-Butadiene Rubber, *Technical Report RG-129*, 2001.
- [20] Muckanovic A., Vasiljevic L., Ostojic G., Nonblack Fillers for Elastomers, *13th International Research/Expert Conference*, Tunisia, 16-21 October 2009.
- [21] Fröhlich J., Niedermeier W., Luginsland H.D., The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**(4), 449-460.
- [22] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 2002.
- [23] Sequeira A., *Lubricant Base Oil and Wax Processing*, 1st ed., Marcel Dekker, Newyork, 1994.
- [24] <https://me-mechanicalengineering.com/shaping-processes/> (Ziyaret Tarihi: 12.11 2018).
- [25] Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W.M., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, Netherland, 2004, **79**(4), 512-541.
- [26] Coran. A. Y., *Vulcanization in Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Mark J. E., London, 2005, 321-366.
- [27] Chandrasekaran V. C., *Essential Rubber Formulary Formulas For Practitioners*, 1st ed., William Andrew Inc, Norwich, 2007.
- [28] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publication, New York, 1999.
- [29] [http://www.chemnet.com/ChinaSuppliers/52323/RD--ANTIOXIDANT RD %20\(TMQ\)--1913235.html](http://www.chemnet.com/ChinaSuppliers/52323/RD--ANTIOXIDANT RD %20(TMQ)--1913235.html) (Ziyaret Tarihi: 09.10 2018).

- [30] Robert D., Mixing Technology & Machinery, *Technical Rubber Course*, New York, 18 June 2003.
- [31] Moribe T., Advanced Intermeshing Mixers for Energy Saving and Reduction of Environmental Impact, *Mitsubishi Heavy Industries Technical*, 2012, **49**(4), 38-43.
- [32] <http://www.montechusa.com/products/rubber--process--analyzer> (Ziyaret Tarihi: 18.11 2018).
- [33] Fröhlich J., Niedermeier W., Luginsland H.D., The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**(4), 449-460.
- [34] <https://www.zwickroell.com/it-it/shore--irhd--hardness--testers/shore-analog-digital> (Ziyaret Tarihi: 12.10 2018).
- [35] ISO 815-1, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2014.
- [36] <https://www.applerrubber.com/hot--topics---for--engineers/investigating---the-compression-set-of-rubber-compounds/> (Ziyaret Tarihi: 21.11 2018).
- [37] Yıldız S., Polilaktik Asitin Silikon Kauçukla Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.
- [38] Vennemann N., Schwarze C., Kummerlöwe C., Determination of Crosslink Density and Network Structure of NR Vulcanizates by Means of TSSR, *In Advanced Materials Research*, 2014, **844**, 482-485.
- [39] <http://www.instron.us/en-us/our-company/press-room/newslisting/2018/11/---astm-d638-the-definitive-guide-to-plastic-tensile-testing> (Ziyaret Tarihi: 01.08 2018).
- [40] Hwang W.G., Wei K. H., Wu C. M., Preparation and Mechanical Properties of Nitrile Butadiene Rubber/Silicate Nanocomposites, *Polymer* **45**, 2004, **45**(16), 5729-5734.
- [41] Thomas S., Abraham J., George S. C., Investigation of the Mechanical, Thermal and Transport Properties of NR / NBR Blends, *Journal of Polymer*, 2018, **25**(8), 165.
- [42] Jovanovic V., Budinski-Simendic J., Markovic G., Composites Based on Carbon Black Reinforced NBR/EPDM Rubber Blends, *Composites Part B*, 2013, **45**(1), 333-340.
- [43] Noriman N. Z., Ismail H., Rashid A., Characterization of Styrene Butadiene Rubber/Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (SBR/NBRr) Blends, *Polymer Testing*, 2010, **29**(2), 200-208.

- [44] Choi. W. S., Kim. G. W., Do. J. S., Nbr H. Thermal Aging Behavior of H-NBR / NBR Blend, *Elastomers and Composites*, 2011, **46**(2), 132-137.
- [45] Lapa V., Visconte L., Affonso J., Nunes R., Aluminum Hydroxide and Carbon Black Filled NBR/PVC Composites - Vulcanization and Processability Studies, *Polymer Testing*, 2002, **21**(4), 443-447.
- [46] Nihmath A., Ramesan MT., Synthesis, characterization, processability, mechanical properties, flame retardant, and oil resistance of chlorinated acrylonitrile butadiene rubber, *Polymers Advanced Technologies*, 2018, **29**(8), 2165-2173.
- [47] Kuriakose A.P., Varghese M., The Compounding of Nitrile and Polychloroprene Rubbers with Rice Bran Oil, *Iranian Polymer Jowwal*, 1999, **8**(4), 247-55.
- [48] Nandan V., Joseph R., Francis D. J., Linseed Oil as a Multipurpose Ingredient in NBR Vulcanizate, *Journal of Elastomers and Plastics*, 1996, **28**(4) 326-334.
- [49] Nakazono T., Matsumoto A., Mechanical Properties and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubbers Vulcanized Using Liquid Diene Polymers as the Plasticizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **118**(4), 2314-2320.
- [50] Li Z., Ren W., Chen H., Yeb L., Zhang Y., Effect of liquid isoprene rubber on dynamic mechanical properties of emulsionpolymerized styrene/butadiene rubber vulcanizates, *Polymer international*, 2012, **61**(4), 531-538.
- [51] Dahlan H. M., Khairul M. D., Ibrahim. A., The Morphology and Thermal Properties of liquid Natural Rubber (LNR) Compatibilized 60/40 NR/LLDPE Blends, *Polymer Testing 21*, 2002, **21**(8) 905-911.
- [52] He F., Yuan T., Li C., Sun L., Liao S., Interfacial interactions and properties of natural rubber–silica composites with liquid natural rubber as a compatibilizer and prepared by a wet-compounding method, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(30), 464-572.
- [53] Nakazono Ta., Ozaki A., Matsumoto A., Phase Separation and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polymers as Plasticizers Studied by Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **120**(1), 434-440.
- [54] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5), 854-864

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Farzullazade K.**, Karaağaç B., Versatile Evaluation of Liquid Rubber Containing NBR Compounds, *RubberCon 2017*, İstanbul, Türkiye, 23-25 Mayıs 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Azerbaycan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Lenkeran'da tamamladı. 2005 yılında Azerbaycan özel Türk Lise'sinde tamamladı. 2010 yılında girdiği Azerbaycan Devlet Petrol Akademisi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğretimine başladı.

